



Universidade de Aveiro Departamento de Engenharia Mecânica
Ano 2013

**José Fernando de
Matos Pires**

**MODELAÇÃO SEMI-EMPÍRICA DA SECAGEM DE
BACALHAU SALGADO VERDE**



**José Fernando de
Matos Pires**

**MODELAÇÃO SEMI-EMPÍRICA DA SECAGEM DE
BACALHAU SALGADO VERDE**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Fernando José Neto da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro.

Dedico este trabalho ao meu orientador Professor Doutor Fernando Neto, à Júlia, aos meus pais, à minha irmã e sobrinhos pelo apoio incondicional durante o percurso de elaboração desta tese, em prol do meu sucesso académico e pessoal.

O júri

Presidente

Prof. Doutora Mónica Sandra Abrantes de Oliveira Correia
Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor António Rui de Almeida Figueiredo
Professor Associado com Agregação do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Prof. Doutor Fernando José Neto da Silva
Professor Auxiliar do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Professor Doutor Fernando José Neto da Silva, orientador da dissertação, a disponibilidade, a partilha do saber, as valiosas contribuições e sugestões para o trabalho. Acima de tudo, obrigada pela liberdade de ação, confiança e paciência durante esta jornada académica.

Em segundo lugar, agradeço à Doutora Camila Boeri do Departamento de Engenharia de Mecânica da Universidade de Aveiro, pela cedência dos dados da cinética de secagem do bacalhau salgado verde.

Gostaria ainda de agradecer a todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a concretização deste trabalho, em especial aos meus colegas e amigos, pela amizade e espírito de entreajuda, discussão de ideias e sugestões ao longo desta etapa. Em particular ao Santo António, Ávila, Nuno e Américo, Júlia, Maria, Ana, Carlos e Alexandre. A todos eles deixo aqui o meu agradecimento sincero.

E por fim à minha família, em especial aos meus pais, irmã, e à Júlia, pelo apoio e compreensão inestimáveis, pelos diversos sacrifícios suportados e constante encorajamento, compreensão e força, com que me sempre acompanharam ao longo desta etapa.

A todos, enfim, reitero o meu apreço e a minha eterna gratidão.

Palavras-chave

Secagem de bacalhau, modelos matemáticos, modelação, simulação, otimização, difusividade.

Resumo

As aplicações de modelos teóricos de secagem de materiais biológicos caracterizam-se pela sua complexidade, nomeadamente pela necessidade de conhecer e determinar um número de parâmetros inerentes ao material. Estes parâmetros são de difícil obtenção e variam consideravelmente ao longo do processo. Neste contexto, a utilização de modelos semi-empíricos que resultam da combinação de modelos difusivos com resultados obtidos experimentalmente, permitem aliar a simplicidade dos modelos a uma precisão razoável, na previsão do comportamento dos materiais e assim fornecer indicações úteis quanto às direções a seguir na escolha dos parâmetros de secagem que otimizam o processo.

O presente estudo desenvolve-se no âmbito da modelação e simulação semi-empírica do fenómeno de secagem convectiva a ar de materiais biológicos e tem como objetivo aferir os casos de sucesso de modelos difusivos simples de tipo semi-empírico, nomeadamente na secagem do bacalhau salgado verde.

A caracterização das curvas da cinética de secagem experimentais permite identificar os diferentes períodos da sua cinética, evidenciando a existência apenas do período de taxa decrescente de secagem típica dos materiais biológicos. Com base nestas curvas foram estimados os parâmetros dos modelos matemáticos e realizada a modelação e simulação computacional da cinética de secagem. A variação dos parâmetros dos modelos de secagem segue tendências, mas não existe consistência na variação, mediante as condições experimentais analisadas.

O coeficiente de difusividade efetiva descreve a movimentação de água no interior do produto e varia essencialmente com a temperatura e/ou o teor de água deste. Ao simular-se o processo de secagem com os coeficientes de difusividade efetiva a partir do modelo teórico da segunda Lei de Fick, estes apresentam valores muito próximos em todas as condições experimentais.

Os resultados finais, de acordo com a análise estatística efetuada mostram que existe uma boa concordância entre dados experimentais e simulados, mas constata-se que estes apenas são válidos sob as condições experimentais para as quais os dados foram obtidos. O modelo Logarítmico, com três parâmetros, apresentou globalmente o melhor ajuste para a cinética de secagem do bacalhau salgado verde.

keywords

Codfish drying, mathematical models, modeling, simulation, optimization, diffusivity.

abstract

Modeling drying processes in biological materials are complex and involve the understanding and determining of several parameters which are intrinsic to any products. These parameters are often difficult to obtain and vary considerably throughout the process. In this context, semi-empirical models result from the combination of the diffusion model and experimental results, taking benefit of both diffusion models' simplicity and experimental data's accuracy in predicting material behavior, thus providing useful suggestions of which direction to follow when it comes to parameters' choice in optimizing the drying process.

This study was developed within a larger project involving semi-empirical modeling and simulation of convective air drying phenomenon in biological materials. Its main objective is to assess the modeling proficiency of salted codfish drying process, using of semi-empirical diffusive models.

Experimental drying kinetics curves can be characterized according to two major kinetics periods, one of which, the drying rate is constant where the other it declines. Biological materials only exhibit the decreasing drying rate period. Based on these drying kinetic curves and deriving from mathematical models a set of parameters were estimated and then used to simulate drying process' kinetics. Results show that drying parameters tend to vary in similar fashion according to experimental conditions.

Effective diffusivity coefficient describes water movement within a product and varies with its temperature and / or water content, so this coefficient simulation is derived from the theoretical diffusion model, the second Law of Fick. Results show similar values in all experimental conditions therefore being considered constant for each simulated event.

Final results relating to statistics analysis show there is a good agreement between experimental and simulated data, although it appears that simulation values are only valid under the experimental conditions which they were obtained, resulting in several possible models depending on the drying conditions. Although overall results confirmed that the three parameter logarithmic model shows the best fit for wet salted cod drying kinetics.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	ix
Nomenclatura.....	xi
Letras Gregas.....	xiii
Operadores Matemáticos	xiv
Capítulo 1 Introdução	1
1.1 Objetivos do trabalho	3
1.2 Estrutura do trabalho	4
Capítulo 2 Enquadramento Teórico	7
2.1 Caraterização e natureza da matéria-prima	8
2.1.1 Método de produção e secagem do produto	10
2.2 Aspetos gerais sobre a secagem de materiais sólidos.....	12
2.2.1 Secagem por convecção forçada sob condições externas constantes	22
2.2.2 Teor de humidade e humidade média de um sólido	23
2.2.3 Teor de humidade de equilíbrio.....	25
2.2.3.1 Classificação da humidade contida num sólido	28
2.3 Classificação dos materiais sólidos	30
2.3.1 Materiais porosos e higroscópicos.....	31
2.3.2 Materiais porosos e não higroscópicos.....	31
2.3.3 Materiais não porosos	31
2.4 Curvas de secagem	32
2.4.1 Período inicial transitório de secagem.....	35

2.4.2	Período de taxa de secagem constante	36
2.4.3	Período de taxa de secagem decrescente	36
2.5	Adimensionalização das variáveis para comparação de curvas de secagem	37
Capítulo 3	Modelos de Secagem	39
3.1	Modelos empíricos	43
3.2	Modelos teóricos difusivos e métodos matemáticos	45
3.2.1	Modelo de difusividade líquida	46
3.2.2	Métodos analíticos	49
3.2.2.1	Coeficiente de difusividade efetiva	49
3.3	Modelos semi-empíricos	51
3.3.1	Modelos semi-empíricos na simulação de secagem de materiais biológicos	57
Capítulo 4	Metodologia	69
4.1	Descrição dos dados e condições experimentais	70
4.2	Desenvolvimento matemático do modelo de difusão de massa pelo método analítico	71
4.3	Cálculo da difusividade efetiva	74
4.4	Cálculo do teor local de água no interior do produto	74
4.5	Simulação e ajuste dos modelos com base nos dados experimentais	75
4.5.1	Estimação dos parâmetros de aproximação aos modelos aplicados	75
4.5.2	Análise estatística dos ajustes aos modelos	76
Capítulo 5	Resultados da Simulação e Ajuste dos Modelos Matemáticos	79
5.1	Resultados experimentais e curvas de secagem	80
5.1.1	Avaliação das Curvas de secagem	81
5.1.2	Parâmetros dos modelos matemáticos	82

5.1.3	Simulação computacional da cinética de secagem	86
5.1.4	Difusividade efetiva a partir das curvas experimentais de secagem	94
5.1.5	Teor local de água no interior do produto	95
5.2	Ajuste dos modelos de secagem por comparação com os dados experimentais ...	98
5.2.1	Ajuste aos modelos matemáticos de secagem	99
5.2.2	Modelos com melhor ajuste para cada experiência e retas de precisão...	103
5.2.3	Comparação e seleção das curvas da cinética de secagem experimentais e simuladas com os melhores modelos	110
Capítulo 6	Discussão.....	115
6.1	Adequação dos modelos aos dados experimentais.....	116
6.1.1	Comportamento dos parâmetros dos modelos.....	118
6.1.2	Considerações sobre o coeficiente de difusividade efetiva	120
6.1.3	Otimização e simulação do teor local de água no interior do produto	121
6.2	Ajuste dos modelos de secagem com base nos parâmetros estatísticos	121
6.2.1	Retas de precisão para os modelos com melhor ajuste.....	122
Capítulo 7	Conclusões e Perspetivas Futuras.....	125
Capítulo 8	Contribuição e Limitações do Estudo	129
Bibliografia	131
Anexos	143
Anexo A – Procedimento e Desenvolvimento Matemático	143
A.1 – Dedução da equação de difusão de massa pelo método analítico.....		143

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Bacalhau da espécie <i>Gadus morhua</i> do Atlântico Norte.....	8
Figura 2.2 – Bacalhau escalado no estado salgado verde.....	9
Figura 2.3 – Bacalhau no estado seco.....	9
Figura 2.4 – Quadro resumo das principais linhas teóricas de secagem no período de taxa de secagem decrescente.	15
Figura 2.5 – Esquema simplificado do processo de secagem artificial por convecção colocando em evidência os fenómenos externos e internos intervenientes	17
Figura 2.6 – Esquema simplificado do efeito da transferência de calor e massa no deslocamento de humidade no interior de um sólido	18
Figura 2.7 – Fluxograma de os principais métodos térmicos de secagem	19
Figura 2.8 – Esquema da secagem sob condições constantes do meio de secagem	23
Figura 2.9 – Relação do teor de humidade entre a base húmida e seca para o bacalhau salgado verde.....	24
Figura 2.10 – Curva típica de secagem sob condições constantes, teor de humidade em função do tempo	26
Figura 2.11 – Isotérmicas de absorção e desorção com a ocorrência de histerese e indicação dos dois tipos de teor humidade de equilíbrio	27
Figura 2.12 – Isotérmicas típicas de humidade de equilíbrio de desorção para diversos produtos à temperatura de 25 °C.....	27
Figura 2.13 – Classificação das formas como a água se encontra ligada a tecidos biológicos Classificação dos diferentes tipos de ligação de água num produto	29
Figura 2.14 – Curvas de humidade de equilíbrio para diversos materiais sólidos	30
Figura 2.15 – Exemplos dos tipos das curvas de secagem em função do tempo e do teor de humidade.	32
Figura 2.16 – Evolução do teor de humidade com o tempo (a) e taxa de secagem (b), com indicação dos respetivos períodos de secagem.....	34

Figura 3.1 – Síntese dos métodos de análise de problemas de valor de fronteira representada por equações diferenciais	43
Figura 4.1 – Esquema representativo de uma placa plana em eixos ortonormados.....	71
Figura 5.1 – Relação entre o teor de humidade em base húmida e seca.	80
Figura 5.2 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55\%$ e $v = 3\text{ m/s}$	87
Figura 5.3 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$	88
Figura 5.4 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$	89
Figura 5.5 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 65\%$ e $v = 3\text{ m/s}$	90
Figura 5.6 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e tórico (b) simulados para a experiência 1: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55\%$ e $v = 3\text{ m/s}$	91
Figura 5.7 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e tórico (b) simulados para a experiência 2: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$	91
Figura 5.8 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e tórico (b) simulados para a experiência 3: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 3\text{ m/s}$	92
Figura 5.9 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e tórico (b) simulados para experiência 4: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 65\%$ e $v = 3\text{ m/s}$	92
Figura 5.10 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de humidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55\%$; $v = 3\text{ m/s}$ e $Def = 4,09 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$	96
Figura 5.11 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de humidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$; $v = 2\text{ m/s}$ e $Def = 3,80 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$	96

Figura 5.12 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de umidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$; $v = 3\text{ m/s}$ e $Def = 5,32 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$	97
Figura 5.13 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de umidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 65\%$; $v = 3\text{ m/s}$ e $Def = 4,10 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$	97
Figura 5.14 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para os Modelos de Difusão por Aproximação e Verna ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55\%$ e $v = 3\text{ m/s}$).....	104
Figura 5.15 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para o Modelo Logarítmico ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$).	105
Figura 5.16 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para o Modelo Henderson e Pabis Modificado ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 3\text{ m/s}$).....	106
Figura 5.17 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para o Modelo Logarítmico ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 65\%$ e $v = 3\text{ m/s}$).	108
Figura 5.18 – Comparação entre a razão de umidade dos modelos semi-empríricos e dados experimentais: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60\text{ e } 65\%$ e $v = 2\text{ e } 3\text{ m/s}$	111
Figura 5.19 – Comparação entre taxa de secagem dos modelos semi-empríricos e dados experimentais: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60\text{ e } 65\%$ e $v = 2\text{ e } 3\text{ m/s}$	112
Figura 5.20 – Comparação entre teor de umidade dos modelos semi-empríricos e dados experimentais: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60\text{ e } 65\%$ e $v = 2\text{ e } 3\text{ m/s}$	112
Figura 5.21 – Comparação entre teor de umidade adimensional dos modelos semi-empríricos e dados experimentais: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60\text{ e } 65\%$ e $v = 2\text{ e } 3\text{ m/s}$	113

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição do pescado fresco, verde e seco de acordo com o Decreto-lei nº 25/2005 de 28 de Janeiro	10
Tabela 3.1 – Equações e força motriz para explicar o movimento de humidade num material.....	47
Tabela 3.2 – Difusividade efetiva para peixes.....	51
Tabela 3.3 – Modelos semi-empíricos, utilizados na descrição da cinética de secagem de produtos biológicos.	56
Tabela 3.4 – Estudos recentes realizados sobre transferência de massa, em produtos biológicos, citados na literatura.....	58
Tabela 3.5 – Estudos publicados sobre a secagem de pescado, incluindo o bacalhau salgado verde.....	62
Tabela 4.1 – Condições experimentais para cada experiência	70
Tabela 5.1 – Parâmetros otimizados para os modelos de secagem semi-empíricos e empíricos.	84
Tabela 5.2 – Valores da difusividade efetiva estimados a partir do modelo difusivo considerando que não existe o encolhimento das amostras em cada experiência.	94
Tabela 5.3 – Resultados da análise estatística para valores do teor de humidade experimentais e simulados pelos modelos matemáticos: (r) correlação de Pearson; (r^2) coeficiente de determinação; (sc) desvio-padrão corrigido....	101
Tabela 5.4 – Modelos selecionados como os mais adequados para descreverem o processo de secagem, dentro das condições experimentais. Coeficiente de correlação de Pearson (r); Coeficiente de determinação (r^2); desvio-padrão corrigido (sc).....	102
Tabela 6.1 – Período de taxa decrescente secagem para os dados experimentais.....	117
Tabela 6.2 – Intervalo de melhor aproximação das retas de precisão e a respetiva razão de humidade inicial e final, nesses intervalos de tempo.	123

Lista de Siglas e Acrónimos

AIB	Associação dos Industriais de Bacalhau
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
GAB	<i>Guggenheim-Anderson-de Boer</i>
HRE	Humidade Relativa de Equilíbrio
MDF	Método das Diferenças Finitas
OMS/WHO	Organização Mundial da Saúde/ <i>World Health Organization</i>
ONUAA/FAO	Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação/ <i>Food and Agriculture Organization of the United Nations</i>
TEMA	Centro de Tecnologia Mecânica e Automação da Universidade de Aveiro
UA	Universidade de Aveiro

Nomenclatura

a	Coeficiente do modelo de secagem	(-)
a_w	Atividade da água	(-)
A	Área da superfície exposta da amostra	(m^2)
b	Coeficiente do modelo de secagem	(-)
c	Coeficiente do modelo de secagem	(-)
C	Concentração	(kg/m^3)
C_1	Constantes auxiliares de integração	(-)
C_2	Constantes auxiliares de integração	(-)
C_3	Constantes auxiliares de integração	(-)
$\frac{dX}{dt}$	Taxa de secagem	($kg_{\text{água}}/kg \cdot s$)
D_{ef}	Coeficiente de difusividade efetiva	(m^2/s)
g	Coeficiente do modelo de secagem	(-)
h	Coeficiente do modelo de secagem	(-)
HR	Humidade relativa do ar de secagem	(%)
J	Fluxo de potencial	(kg/m^2)

k	Constante de secagem do modelo	(1/s)
k_0	Constante de secagem do modelo de índice zero	(1/s)
k_1	Constante de secagem do modelo de índice um	(1/s)
k_n	Constante de secagem do modelo de índice n	(1/s)
K	Coefficiente global de transferência de massa	(kg/m ² .s)
K_μ	Coefficiente global de transferência de massa molar	(kg.mol/m ² .s.J)
l	Espessura da amostra	(m)
m	Massa instantânea	(kg)
m_e	Massa de equilíbrio	(kg)
m_f	Massa final	(kg)
m_h	Massa de água	(kg)
m_o	Massa inicial	(kg)
m_s	Massa de matéria seca	(kg)
m_t	Massa total de matéria	(kg)
n	Coefficiente do modelo de secagem	(-)
p	Pressão parcial	(Pa)
p_a	Pressão parcial do ar seco	(Pa)
p_{atm}	Pressão atmosférica	(Pa)
p_0	Pressão de vapor de água	(Pa)
p_t	Pressão total	(Pa)
p_v	Pressão parcial de vapor	(Pa)
p_{va}	Pressão parcial de vapor de água no produto	(Pa)
p_{vs}	Pressão de vapor saturado	(Pa)
r_a	Raio da amostra	(m)
X^*	Razão de humidade	(-)
$X^*_{exp;i}$	Razão de humidade da i - ésima observação do valor experimental	(-)
$X^*_{sim;i}$	Razão de humidade da i - ésima observação do valor simulado	(-)
t	Tempo	(s)
t_n	Tempo no instante n	(s)

T	Temperatura	(°C)
T_{bh}	Temperatura de bolbo húmido	(°C)
y	Direção de transferência de massa	(m)
X_l	Teor de humidade livre	($kg_{\text{água}} / kg_{\text{base seca}}$)
X_{abs}	Teor de humidade absoluta do ar de secagem	($kg_{\text{água}} / kg_{\text{base seca}}$)
X	Teor de humidade instantânea do produto	($kg_{\text{água}} / kg$)
\bar{X}	Teor de humidade médio do produto	($kg_{\text{água}} / kg$)
X_c	Teor de humidade crítico	($kg_{\text{água}} / kg$)
X_o	Teor de humidade inicial	($kg_{\text{água}} / kg$)
X_e	Teor de humidade de equilíbrio	($kg_{\text{água}} / kg$)
X_{bh}	Teor de humidade em base húmida	($kg_{\text{água}} / kg_{\text{base húmida}}$)
X_{bs}	Teor de humidade em base seca	($kg_{\text{água}} / kg_{\text{base seca}}$)
$X_{e,abs}$	Teor de humidade média de absorção	($kg_{\text{água}} / kg_{\text{base seca}}$)
$X_{e,des}$	Teor de humidade média de desorção	($kg_{\text{água}} / kg_{\text{base seca}}$)
v	Velocidade do ar de secagem	(m/s)

Letras Gregas

μ	Gradiente de potencial químico	(J/mol)
$\lambda; \lambda_m; \lambda_n$	Valores próprios de ordem em m e n	(-)
θ	Teor de humidade em regime estacionário	($kg_{\text{água}} / kg$)
ψ	Teor de humidade em regime transiente	($kg_{\text{água}} / kg$)

Operadores Matemáticos

c_n	Coeficientes de índice n do expoente do polinómio	(-)
e	Número de Nepper	$e \cong 2,17$
exp	Função exponencial	$exp(n) = e^n$
f	Função objetivo	(-)
d	Derivada	(-)
∂	Derivada parcial	(-)
∂^n	Derivada parcial de ordem n	(-)
$lsqnonlin$	<i>The nonlinear least square method</i>	(-)
n	Número de termos, $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$	(-)
N	Número total de observações	(-)
p_n	Constantes de índice n do polinómio	(-)
π	<i>Pi</i>	$\pi \cong 3,14$
r	Coeficiente de correlação linear de Pearson	(-)
r^2	Coeficiente de determinação de Pearson	(-)
s_c	Desvio padrão corrigido	(-)
x, y, z	Coordenadas espaciais num referencial ortonormado	(-)
\wedge	Operador booliano	(-)

Capítulo 1

Introdução

Este estudo surge no âmbito de um projeto de investigação da otimização do processo da secagem em estufa de bacalhau salgado verde visando diminuir o tempo de secagem e o consumo de energia, desenvolvido no Centro de Tecnologia Mecânica e Automação (TEMA) do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Aveiro. O presente estudo tem como objetivo apresentar o modelo semi-empírico de secagem para a simulação deste processo.

A necessidade de disponibilizar produtos de consumo alimentar em larga escala e de elevada qualidade, em que o custo é um fator determinante para a sua introdução no mercado, tem conduzido à investigação de diversas metodologias de secagem. Neste contexto e com vista a desenvolver conhecimentos para posterior aplicação em ambiente industrial, têm-se realizado inúmeros estudos que permitem uma melhor compreensão do processo de secagem (BOERI *et al.*, 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010; MUJUMDAR, 2006; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005 e WANG, 1995). Este trabalho dedica-se à análise comparativa do processo de secagem de bacalhau salgado verde e a sua modelação através de modelos difusivos de natureza semi-empírica.

O consumo de bacalhau é referido desde os Vikings, embora confeccionado de forma diferente, uma vez que não empregavam o sal, colocando o peixe a secar até que perdesse grande parte do seu peso e endurecesse (SANTANA, 2009).

Os primeiros comerciantes deste peixe foram os Bascos no século XI. Já conhecedores do processo de salga, comercializavam o peixe curado, salgado e seco nas próprias rochas e ao ar livre. Neste sentido, este processo de secagem passou a ser uma grande revolução em termos de confeção alimentar, uma vez que até à data os alimentos possuíam um estado de conservação e comercialização limitada. A salga e a seca do bacalhau, além de garantirem a sua conservação, apuravam o seu gosto (SANTANA, 2009).

Os primeiros registos da atividade piscatória e de salga, em território português, datam do séc. XIV, mas foi apenas durante os Descobrimentos que os portugueses, motivados pela necessidade de encontrar produtos que resistissem às longas viagens marítimas, descobriram no Atlântico o bacalhau que se mostrou ideal para a prática de secagem. O processamento de bacalhau tem grande importância social e económica na zona de Aveiro. Textos da Associação dos Industriais do Bacalhau (AIB) dão conhecimento da existência de secas pelo menos desde 1572, remontando a preparação de bacalhau a essa época (AIB, 2010).

Hoje, em Portugal, o bacalhau possui grande importância na alimentação e na economia. Apesar de este produto poder ser proveniente de várias partes do mundo, 50 % de todo o bacalhau vendido no mundo provem da Noruega, sendo Portugal o primeiro importador de bacalhau salgado verde (42 % do total) e o segundo de bacalhau congelado (13 %) e salgado seco (27 %) (BOERI *et al.*, 2010, 2009a e 2009b). A indústria de processamento, em Portugal, apresenta um movimento anual superior a 500 milhões de euros, em que só a atividade de salga e secagem deste produto representa mais de 50 % (em valor) da indústria de transformação de pescado (JORNAL UA ONLINE, 2008).

A indústria do bacalhau registou, ao longo dos anos, algumas inovações no processamento e apresentação do produto. Segundo Dias *et al.* (2001), a salga foi substituída pela congelação e a secagem ao ar por secagem em estufas. Devido às inovações registadas, nestes processos de secagem, esta atividade passou a estar dependente da energia elétrica, elevando assim os custos energéticos (NGUYEN *et al.*, 2010; JORNAL UA ONLINE, 2008).

A aplicação de modelos matemáticos na simulação do processo de secagem é de fundamental importância dado que as informações resultantes são uma mais-valia para a previsão dos tempos de secagem e o comportamento da água no interior do produto. Assim pretende-se um modelo de previsão da curva de secagem do bacalhau salgado verde que simule adequadamente este processo, mediante as condições seleccionadas, ao longo do tempo.

1.1 Objetivos do trabalho

O desenvolvimento deste estudo tem como objetivo analisar a aplicabilidade de um modelo semi-empírico de secagem para o bacalhau salgado verde. Para o efeito foram simuladas curvas de secagem com base em modelos matemáticos semi-empíricos e comparadas com curvas de secagem obtidas experimentalmente. Com base numa análise estatística foram então analisados os casos de sucesso para modelos difusivos simples e do tipo semi-empírico frequentemente utilizados na simulação da secagem de materiais biológicos. Deste modo, avaliou-se a aplicabilidade dos referidos modelos ao caso do bacalhau salgado verde, identificando os principais constrangimentos. Para alcançar os objetivos propostos utilizaram-se dados experimentais obtidos previamente por Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b) que foram então comparados com modelos propostos por diversos autores e recolhida através de pesquisa bibliográfica, no sentido de avaliar qual o modelo mais adequado.

Como objetivo geral para o desenvolvimento deste trabalho destaca-se:

- Ajustar um modelo matemático semi-empírico que represente as curvas de secagem na simulação da secagem do bacalhau salgado verde.

Como objetivos específicos designam-se os seguintes:

- Identificar os casos de sucesso de utilização de modelos difusivos simples de tipo semi-empírico na simulação da secagem de materiais biológicos;
- Analisar a aplicabilidade dos referidos modelos ao caso do bacalhau salgado verde e identificar os principais constrangimentos;
- Validar um modelo matemático difusivo de natureza semi-empírica com recurso a dados experimentais;
- Determinar o coeficiente de difusividade efetiva a partir da solução da equação diferencial da segunda Lei de Fick;
- Estimar o comportamento dinâmico do teor de água no interior da amostra.

1.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho divide-se de acordo com os seguintes aspetos distribuídos por oito capítulos:

- Uma introdução teórica e enquadramento sobre aspetos gerais da secagem, os fatores que a influenciam e os modelos matemáticos aplicados na simulação da secagem de materiais biológicos (Capítulo 1 ao 3);
- A modelação e a simulação de processos de secagem de bacalhau salgado verde (Capítulo 4);
- A apresentação dos resultados obtidos e o ajuste dos modelos matemáticos, discussão de resultados, conclusão e perspectivas futuras, contribuição e limitações do estudo (Capítulo 5 ao 8).

No primeiro capítulo é elaborado uma introdução teórica ao título “Modelação Semi-Empírica da Secagem de Bacalhau Salgado Verde”, apresentando os objetivos e estrutura do estudo.

Após o capítulo introdutório, o capítulo seguinte aborda os aspetos do enquadramento teórico, no qual se expõem os principais conceitos associados à secagem de produtos biológicos. São discutidas noções sobre secagem convectiva e sobre a humidade contida num sólido, com destaque para a noção de atividade da água e para o conceito de isotérmica de sorção. São também abordados aspetos relacionados com a classificação de materiais, os períodos constantes e decrescente de cinética de secagem e a adimensionalização das variáveis para posterior comparação de curvas.

No terceiro capítulo enunciam-se os princípios dos modelos e métodos matemáticos de secagem a aplicar aos dados experimentais, nomeadamente modelos empíricos, teóricos difusivos e semi-empíricos. Com base na pesquisa bibliográfica evidenciam-se os casos de sucesso de modelos difusivos do tipo semi-empírico na simulação da secagem.

No capítulo quarto apresenta-se o material e a metodologia utilizada no desenvolvimento deste estudo.

No quinto capítulo comparam-se os dados adquiridos por simulação com os valores experimentais. A análise deste conjunto de dados resulta num sistema de informações que possibilita a seleção do melhor modelo de secagem para o bacalhau salgado verde.

Os capítulos finais dedicam-se à discussão e à conclusão, contributos e limitações do estudo. O sexto capítulo apresenta a discussão e considerações sobre a adequação dos modelos aos dados experimentais, para as quais os modelos se comportam melhor, considerando condições exógenas e intervalos de tempo. Sobre o coeficiente de difusividade efetiva, a variação local da água no interior do produto e o ajuste dos modelos matemáticos à cinética de secagem. Os resultados obtidos são comparados utilizando métodos de análise estatística. No sétimo capítulo é elaborada uma conclusão, respondendo aos objetivos propostos neste trabalho e a perspectivas futuras. E por fim, no oitavo capítulo conclui-se este estudo com uma síntese dos contributos e limitações do mesmo.

Capítulo 2

Enquadramento Teórico

Neste capítulo abordam-se alguns aspetos de enquadramento teórico, designadamente aqueles referentes às características do material e natureza da matéria-prima, objeto deste estudo, o bacalhau salgado verde. Bem como, noções sobre os fenómenos de secagem e humidade contida nos produtos, base para a compreensão do processo de secagem convectiva, com destaque para os conceitos relacionados com: i) a atividade da água; ii) a isotérmica de sorção entendida como propriedade intrínseca de cada produto; iii) a classificação de materiais; iv) a cinética de secagem nos períodos de taxa de secagem constante e decrescente; e, v) a adimensionalização das variáveis para comparação de curvas de secagem.

2.1 Caraterização e natureza da matéria-prima

Bacalhau é o nome comum para peixes do género *Gadus sp.* pertencentes à família *Gadidae*, sendo que a denominação legítima de Bacalhau ou Bacalhau do Atlântico deve ser aplicada apenas para o pescado no mar Atlântico e pertencente à espécie *Gadus morhua*, que é uma das cerca de sessenta espécies da mesma família. A espécie *Gadus morhua* vive nos mares frios do norte sendo geralmente o seu tamanho aproximadamente de um metro, mas alguns exemplares podem chegar a medir dois metros, pesar 100 *kg* e alcançar uma idade de vinte e cinco anos. Os elementos deste género possuem uma a três barbatanas dorsais, uma a duas barbatanas anais e geralmente possuem barbilhões no queixo (Figura 2.1) (AIB, 2010).

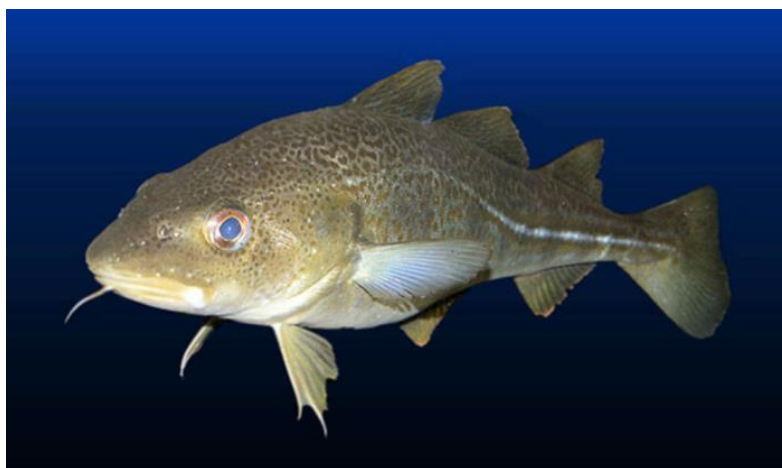


Figura 2.1 – Bacalhau da espécie *Gadus morhua* do Atlântico Norte (UEBERSCHAER, 2005).

O bacalhau salgado verde está descrito na legislação de acordo com o Decreto-Lei n° 25/2005 de 28 de Janeiro, como um produto sangrado, eviscerado, descabeçado, escalado ou filetado e que após maturação físico-química pelo sal, apresenta um teor de sal igual a 16 % e um teor de humidade superior a 51 % e inferior ou igual a 58 % (Figura 2.2).



Figura 2.2 – Bacalhau escalado no estado salgado verde (extraído de: Boeri, *et al.* 2009a).

Já o bacalhau salgado seco (Figura 2.3) é o produto que deverá apresentar um teor de sal igual ou superior a 16 % de $NaCl$, após lavagem e posterior secagem natural ou artificial, possua um teor de humidade inferior ou igual a 47 % de acordo com o Decreto Lei nº 25/2005 de 28 de Janeiro. O bacalhau deve atingir uma relação entre teores de sal e água, situada sempre que possível entre os 0,32 e 0,37, atingido valores próximos da saturação, o que confere estabilidade à conservação do produto.



Figura 2.3 – Bacalhau no estado seco (extraído de: GJERTSEN, 2007).

O bacalhau salgado seco quando bem preparado, tendo-lhe sido apenas retirada a água, resulta num alimento concentrado e nutritivo, conserva as propriedades do peixe fresco por longos períodos de tempo, muitas vezes mais de um ano. Como matéria-prima apenas pode ser utilizado o peixe que após a captura, transporte e processamento, evidencie um elevado grau de qualidade, em conformidade com todas as exigências higio sanitárias estabelecidas pelo *Codex Alimentarius* da ONUAA/OMS (2003). O bacalhau deve estar em

conformidade com as características químicas que se encontrem dentro dos padrões indicados na Tabela 2.1 (AIB, 2010).

Tabela 2.1 – Composição do pescado fresco, verde e seco de acordo com o Decreto-lei n° 25/2005 de 28 de Janeiro (adaptado de: AIB, 2010)

Parâmetro químico	Unidade ($g_{\text{água}} / g_{\text{base húmida}}$)	Bacalhau fresco*	Bacalhau salgado verde**	Bacalhau seco***
Teor de humidade	($g/100\ g$)	80 – 85	51 – 58	≤ 47
Teor de cloretos de sódio	($g/100\ g$)	2 – 2,5	16	≥ 16
Gordura	($g/100\ g$)	0,30	–	1
Proteína	($g/100\ g$)	16 – 18	–	≥ 26
Porção comestível	($g/100\ g$)	50	–	85

*Produto refrigerado ou congelado em alto mar; **Produto após maturação físico-química pelo sal; ***Produto acabado

Relativamente ao bacalhau salgado verde deve-se ainda salientar que possui um coeficiente de atividade de água (a_w) elevado que se situa entre 0,75 e 0,98 (HEREDIA *et al.*, 2008 e GALLART-JORNET *et al.*, 2007). Assim para que seja possível conservar os alimentos é necessário reduzir o seu conteúdo de humidade, ou seja, é necessário que se verifique uma diminuição da atividade da água para valores inferiores a 0,7. Como consequência da diminuição do coeficiente da atividade da água, devido à secagem ou salga, verifica-se um abrandamento da atividade microbiológica (bactérias e fungos). No caso específico do bacalhau salgado verde é classificado como um material poroso e higroscópico que apresenta um teor de humidade relativa próximo dos 58 % (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; HEREDIA *et al.*, 2008; SANKAT *et al.*, 2006 e ISMAIL *et al.*, 1992).

2.1.1 Método de produção e secagem do produto

A seca industrial do bacalhau, hoje, é efetuada em túneis de secagem por convecção de ar a temperaturas e humidade controladas. Nos túneis de secagem as temperaturas oscilam entre os 18 e 23 °C; a velocidade média do ar de secagem é de 1 m/s; a humidade relativa do ar de secagem varia entre os 45 a 85 %; a razão dos teores de sal/água situam-se entre 0,32 e 0,37; o teor de sal está compreendido dentre 16 a 20 %; e o teor de humidade que

deverá ser inferior a 46 % (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; AIB, 2010; DIAS, 2008; HEREDIA *et al.*, 2008; ONUAA, 2007; CARVALHO, 2007; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005 e MUJAFFAR *et al.*, 2005). No entanto, estas condições modificam-se progressivamente ao longo do processo de secagem consoante as características de humidade, tamanho e espessura do pescado. O processo de secagem industrial é feito por convecção e pode durar entre 72 a 96 horas, dependendo das características do produto. A secagem pode demorar até quatro dias pois este processo é realizado em descontínuo com períodos de repouso. Estes períodos de repouso têm como objetivos (AIB, 2010):

- i) a gestão dos parâmetros energéticos devido à progressão da humidade no interior do material não acompanhar a extracção de água do produto; e,
- ii) controlo da qualidade do produto.

A operação de secagem é necessária para extrair a água contida nos tecidos do bacalhau, até ser atingido o grau de humidade indicado de acordo com o Decreto-Lei n° 25/2005 de 28 de Janeiro, que estabelece as condições a que deve obedecer a comercialização do bacalhau e espécies afins, salgados, verdes e secos:

- O bacalhau salgado verde, após maturação físico-química pelo sal, deve apresentar um teor de sal igual ou superior a 16 % e um teor de humidade entre 51 e 58 %;
- O bacalhau salgado semi-seco, após maturação por sal, deverá apresentar um teor de sal igual ou superior a 16 %, após lavagem e posterior secagem por convecção, natural ou artificial, possuir um teor de humidade superior num intervalo entre os 47 % e 51 %;
- Já o bacalhau salgado seco deverá apresentar um teor de sal igual ou superior a 16%, após lavagem e secagem natural ou artificial, deverá possuir um teor de humidade inferior ou igual a 47 %;
- Por fim, o bacalhau salgado seco de cura amarela que deverá apresentar um teor de sal dentro do intervalo de 12 % a 16 %, que após lavagem e posterior secagem

deverá possuir um teor de humidade igual ou inferior a 45 % e ainda apresentar uma coloração amarelada característica.

Ainda de acordo com o Decreto-Lei n° 25/2005 de 28 de Janeiro, a maturação do produto salgado verde tem um período de permanência mínima de trinta dias, em câmara frigorífica, a uma temperatura de conservação não superior a 4 °C e humidade relativa do ar que oscila entre os 80 e 85 %. No que diz respeito ao armazenamento/embalagem, o peixe salgado seco é acondicionado em caixas ou colocado sobre paletes, em câmara frigorífica de refrigeração onde continua em maturação com temperatura e humidade relativa do ar controladas, entre os 2 e 4 °C e 55 a 60 %, respetivamente, durante um período de tempo não inferior a noventa dias.

2.2 Aspetos gerais sobre a secagem de materiais sólidos

O processo de secagem é um dos processos mais antigos e comuns encontrados nos mais diversos processos de indústrias químicas, alimentares e agrícolas, entre outras. Esta é uma operação complexa devido à dificuldade em descrever matematicamente todos os fenómenos envolvidos na transferência simultânea de calor e massa num produto. Assim, a secagem é um conjunto de fenómenos físicos e químicos que envolvem tecnologia e um conhecimento empírico, com décadas de tradição, baseado numa ampla observação experimental (MUJUMDAR, 2009).

A secagem envolve o estudo de processos físicos que permitem remover a humidade de um material sólido. Os Dicionários e Enciclopédias de Língua Portuguesa (PORTO EDITORA, 2010) referem a secagem como “ato ou efeito de secar ou fazer secar, natural ou artificialmente”. De acordo com esta definição, a secagem natural é aquela que é efetuada pelo sol ou pelo ar e entende-se por secagem artificial aqueles métodos que empregam uma energia diferente da obtida pela exposição direta ao sol ou vento. São excluídos desta classificação processos envolvendo a desumidificação por condensação, operações mecânicas de remoção de água (como por exemplo filtração, separação por membrana, centrifugação ou extração sólido-líquido por ação de pressão), assim como métodos térmicos afetos à destilação (PARK *et al.*, 2007).

Durante muitos séculos, a secagem foi realizada artesanalmente e sem base científica. Progressivamente, foram surgindo novos métodos de secagem devido à necessidade crescente de processos mais eficientes e rápidos. Apesar desta evolução na arte da secagem, só no fim do século XIX começaram a ser propostos métodos mais complexos de secagem, como por exemplo as patentes de secadores a radiação térmica e a vácuo. Nas últimas décadas tem-se assistido a um desenvolvimento considerável na pesquisa dedicada ao processo de secagem de produtos alimentares. Este desenvolvimento assenta em fatos de ordem socioeconómica que tem levado a um aumento das exigências na higiene, conservação dos produtos alimentares e na garantia da qualidade dos materiais, muitas vezes só conseguida mediante uma secagem e armazenamento conveniente (KEEY, 1972).

Dada a natureza dos processos industriais utilizados, a atividade está dependente dos custos energéticos. Num processo de secagem por convecção, uma das fontes de maior consumo energético é o processo de aquecimento do ar. Com o aumento dos custos da energia têm surgido pressões no sentido da otimização das condições de secagem, de modo a reduzir o tempo de permanência em estufa e assim minimizar o consumo energético. Este facto torna-se mais relevante dada a sazonalidade da produção, ou seja, a necessidade de secar uma maior quantidade em certas alturas do ano (NGUYEN *et al.*, 2010; JORNAL UA ONLINE, 2008).

O processo de secagem é tratado tendo em consideração vários fenómenos: as condições operacionais de secagem, a caracterização do produto a secar, a seleção e dimensionamento dos equipamentos envolvidos e o custo. No caso da secagem convectiva a ar é fundamental o entendimento das relações termodinâmicas entre este elemento e o produto. Por sua vez, o comportamento da humidade no produto pode ser abordado através de estudos recorrendo a equações empíricas, semi-empíricas e/ou teóricas, além da análise dos processos de transferências de calor e massa. No que respeita à modelação, a definição dos parâmetros iniciais de secagem e o tipo de secagem a realizar (alta ou baixa temperatura) permitem seleccionar o modelo adequado (PARK *et al.*, 2007). A aplicação de modelos matemáticos tem-se mostrado como uma ferramenta importante: i) na análise e compreensão dos parâmetros envolvidos na secagem; e ii) na previsão da duração e

condições de secagem ótimas para um produto, minimizando os custos de operação do sistema. (PARRY, 1985).

Nos últimos anos, diversos estudos têm abordado os efeitos da temperatura, humidade relativa, velocidade do ar no processo de secagem e estabelecem que as condições experimentais influenciam a cinética de secagem (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010; SHI *et al.*, 2008 e ONUAA, 2007; SARAVANAN, 2006; VIJAYARAJ *et al.*, 2007; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005 e MUJAFFAR *et al.*, 2005 e PARK *et al.*, 2002). No entanto, outros autores focam as condições internas, realçando os mecanismos de movimentação de humidade e seus efeitos sobre a cinética de secagem (TRUJILLO *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2002 e LIMA *et al.*, 2000).

Alem dos fatores, previamente descritos, que influenciam o processo de secagem, este depende também da estrutura do material, do teor de humidade inicial e da área da superfície de contacto (PERUSSELLO, 2009; SHI *et al.*, 2008; ONUAA, 2007; JAIN, 2006 e PARK *et al.*, 2002).

Ao analisar os fenómenos no interior do material a ser seco, os estudos focam-se especialmente na forma como a humidade é movimentada do interior do sólido até à superfície (CRANK, 1975). Alguns autores descrevem a movimentação de água no interior do produto como uma combinação de movimentos que envolvem processos de difusão de líquido e vapor que se alternam ao longo das várias etapas da secagem (KEEY, 1972).

Para o presente estudo, dos trabalhos disponíveis na literatura, os mais relevantes são os que incidem sobre as condições termodinâmicas de secagem e os fenómenos físicos internos que regem o período da taxa de secagem decrescente, visto que para materiais biológicos apenas se verifica essa etapa na secagem (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a, 2009b e 2007; KITUU *et al.*, 2010; BELLAGHA *et al.*, 2002; PARK *et al.*, 2002, 1998 e ISMAIL *et al.*, 1992).

As teorias mais conhecidas que atualmente se utilizam para explicar os fenómenos associados aos processos de secagem são (BOERI, 2007; BROD *et al.*, 2003; MARINOS-KOURIS, 1998):

- Teoria da Difusividade de Lewis (1921) e Sherwood (1929a, 1929b);
- Teoria Capilar de Buckingham (1907);
- Teoria de Condensação-Evaporação de Henry (1939).

A Figura 2.4 apresenta um resumo das principais linhas teóricas de modelação da secagem no período de taxa de secagem decrescente, partindo do fenómeno físico geral de transferência de calor e massa. Conforme explicação de Park (1986) as teorias básicas, (teorias da Difusividade, Capilar e de Condensação-Evaporação), fundamentam trabalhos posteriores. Os quadros a sombreado refletem a linha teórica de secagem seguida neste trabalho.

Fenómeno Físico Geral	Fenómenos de Transporte	Teoria Básica	Modelo Matemático Desenvolvido	Fluxo	Resultados	Autores
Transferência de calor e massa	Transferência de massa	Teoria Difusividade	Aplicação da 2ª Lei de Fick	Líquido	Difusividade líquida	Lewis (1921) Sherwood (1929)
				Vapor	Difusividade vapor	Van Arsdell (1947) Xing (1968)
	Transferência de massa e calor	Teoria Capilar	Aplicação do formalismo da termodinâmica irreversível	Líquido Vapor	Contribuições dos coeficientes dos efeitos “Dufour” e “Soret”	Lykov & Mikhailov (1965) Luikov (1966)
				Líquido Vapor	Condutividade líquida e vapor	Krishner & Rohnhalter (1940) Philip & De Vries (1957) Berger & Pei (1957)
	Contra difusão equimolar	Teoria Condensação Evaporação	Balanço de massa e energia	Vapor	Coeficiente de transferência de massa	Harmathy (1969) Huang, Siang & Best (1979)

Figura 2.4 – Quadro resumo das principais linhas teóricas de secagem no período de taxa de secagem decrescente (adaptado de: PARK, 1986).

Os fenómenos envolvidos e as equações pertinentes, em cada teoria básica merecem pois uma maior reflexão, assim resumida:

- Teoria da Difusividade: é uma simplificação da equação geral de transferência de massa que descreve a secagem, no período da taxa de secagem decrescente, de produtos biológicos e é interpretada como o movimento, ao acaso de moléculas individuais, de uma substância de uma região de elevada concentração para uma de baixa concentração. Assim, enquanto o fluxo de massa é controlado por fenómenos de pressão, a difusividade é influenciada pelo diferencial de concentração. As primeiras referências explícitas a este fenómeno controlado pelo mecanismo de difusividade interna de água líquida, descrito pela segunda Lei de Fick, são atribuídas a Lewis (1921) e a Sherwood (1929a, 1929b) (BOERI, 2007; PARK *et al.*, 2007, 2006 e 1986);
- Teoria Capilar: esta teoria foi proposta por Buckingham (1907) para descrever o fluxo de líquido num sólido, mas não se aplica a materiais biológicos, no entanto, fornece ferramentas que permitem fundamentar as equações de transferências simultâneas de calor e de massa (BOERI, 2007; PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007, 2006 e 1986);
- Teoria Evaporação-Condensação: esta teoria proposta por Henry (1939) utiliza balanços de massa e energia para analisar a transferência de massa equimolar e pressupõe que a humidade migra exclusivamente na forma de vapor (MUJUMDAR, 2009; BOERI, 2007).

Com base nas teorias já enunciadas, em literatura específica têm-se descrito diferentes mecanismos de transferência de humidade em sólidos (MARINOS-KOURIS, 2009). De entre os vários mecanismos de transferência de humidade, enunciam-se apenas os relevantes, que são (MUJUMDAR, 2009; PARK, 2007; BOERI, 2007 e KEEY, 2001):

- Transferência por difusividade líquida provocada por um gradiente de concentração de humidade;
- Transferência por difusividade de vapor movida pelo gradiente de concentração de humidade e de pressão parcial de vapor, causados por gradientes de temperatura;
- Fluxo de líquido e de vapor originados por diferença de pressão externa, contração, alta temperatura e capilaridade.

Devido à complexidade estrutural da maioria dos materiais onde a água coexiste em várias formas (humidade ligada, não-ligada e livre) é difícil identificar e quantificar os mecanismos envolvidos no processo de secagem. Todas as seguintes considerações devem ser tomadas em consideração quando se analisa o processo de secagem (BOERI, 2007; PARK *et al.*, 2007, 2006):

- i) o conteúdo inicial de água do produto;
- ii) o conteúdo final de água a que o produto pode atingir (água de equilíbrio);
- iii) a água que se encontra ligada à estrutura do sólido; e,
- iv) a transferência de água do interior até à superfície do sólido durante a secagem.

Embora o conceito de secagem envolva todos os fenómenos acima descritos, no âmbito deste estudo, apenas interessam os métodos térmicos por convecção que envolvam a redução de humidade por transferência de calor e massa. A transferência de calor e massa no processo de secagem são fenómenos que ocorrem simultaneamente no exterior e interior do produto: i) a transferência de calor ocorre na interface produto/ar, sendo o calor transferido por convecção para a superfície do sólido à medida que a humidade do produto é removida por evaporação (Figura 2.5); e, ii) o calor é transferido por condução gerando gradientes de concentração de humidade que são responsáveis pela migração da água por difusividade (líquido/vapor) e por escoamento capilar do interior do sólido para a superfície (Figura 2.6) (MUJUMDAR, 2009; PARK, 2008; BOERI, 2007 e PARK, 1986).

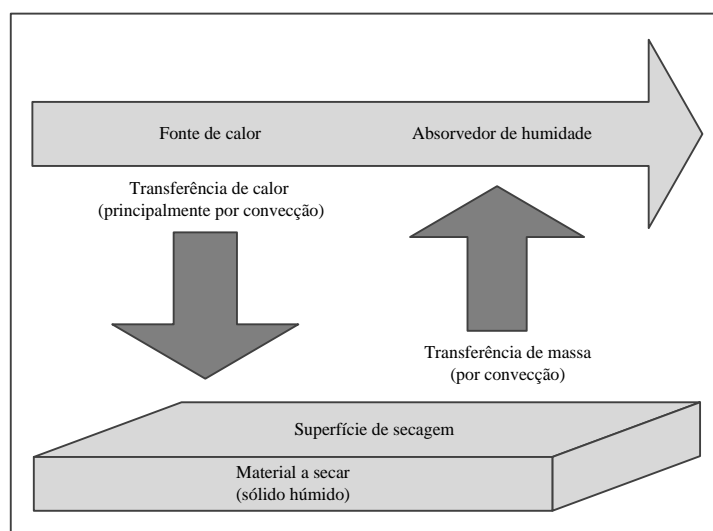


Figura 2.5 – Esquema simplificado do processo de secagem artificial por convecção colocando em evidência os fenómenos externos e internos intervenientes (adaptado de: PARK, 2008 e PARK, 1986).

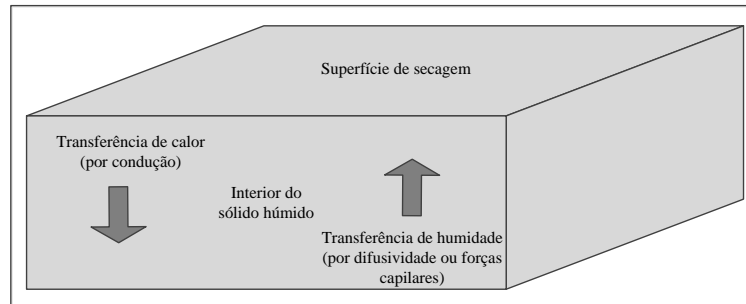


Figura 2.6 – Esquema simplificado do efeito da transferência de calor e massa no deslocamento de humidade no interior de um sólido (adaptado de: PARK, 2008 e PARK, 1986).

A cinética de secagem é controlada pelo mais lento dos dois processos (MARINOS-KOURIS, 2009; MUJUMDAR, 2009; PARK, 2008; KEEY, 1972 e SHERWOOD, 1933), e a transferência de calor/massa depende dos:

- i) Parâmetros físicos externos, importantes na primeira fase do processo de secagem, como a pressão, temperatura, humidade relativa e velocidade do ar de secagem, direção do fluxo de ar, geometria do produto, disposição e dimensão superficial de contacto do sólido e a presença ou não de irregularidades à superfície; e,
- ii) Parâmetros internos (mais relevantes na segunda fase do processo) e que estão relacionados com aspetos estruturais e de natureza biológica do produto, em que as propriedades mais importantes são a configuração e espessura do músculo (produto), em que uma maior espessura representa uma maior distância a percorrer até à superfície do material.

Uma das principais motivações para estudos sobre o fenómeno da cinética de secagem de alimentos é aquisição de informações dados sobre o comportamento do produto durante este processo que possam ser utilizadas na otimização de processos industriais, de forma a garantir um padrão de qualidade que satisfaça as exigências da legislação e dos consumidores. Assim, o objetivo da análise do processo de secagem está relacionado com a determinação do teor de humidade face ao tempo de secagem (PARK, 2008; BOERI, 2007 e PARK *et al.*, 2007).

O armazenamento de materiais biológicos secos apresenta diversas vantagens, entre elas:

- i) a inibição da ação de microrganismos e a redução da atividade enzimática;
- ii) a manutenção de constituintes minerais;
- iii) a considerável redução de peso, resultando num menor custo de transporte, manipulação e armazenamento;
- iv) confere ao produto final características com sabor e textura própria, preservando ao máximo o seu valor nutricional.

Neste âmbito, existem vários métodos de secagem que são frequentemente utilizadas por investigadores para o estudo de fenómenos de secagem de um sólido, especialmente em produtos biológicos (DOMÍNGUEZ, 2011). Por conseguinte, tendo em conta o âmbito deste estudo, dos vários métodos de secagem utilizados, evidenciam-se os métodos térmicos que possibilitam a obtenção de baixos conteúdos de humidade final. Os métodos térmicos podem ser subdivididos mediante diferentes meios de transferência de calor e massa conforme esquematizado no fluxograma da Figura 2.7, em que o fluxo dos quadros a sombreado retrata o processo de secagem retratado neste estudo (DOMÍNGUEZ, 2011; MUJUMDAR, 2009; SENADEERA *et al.*, 2005 e KEEY, 1972).

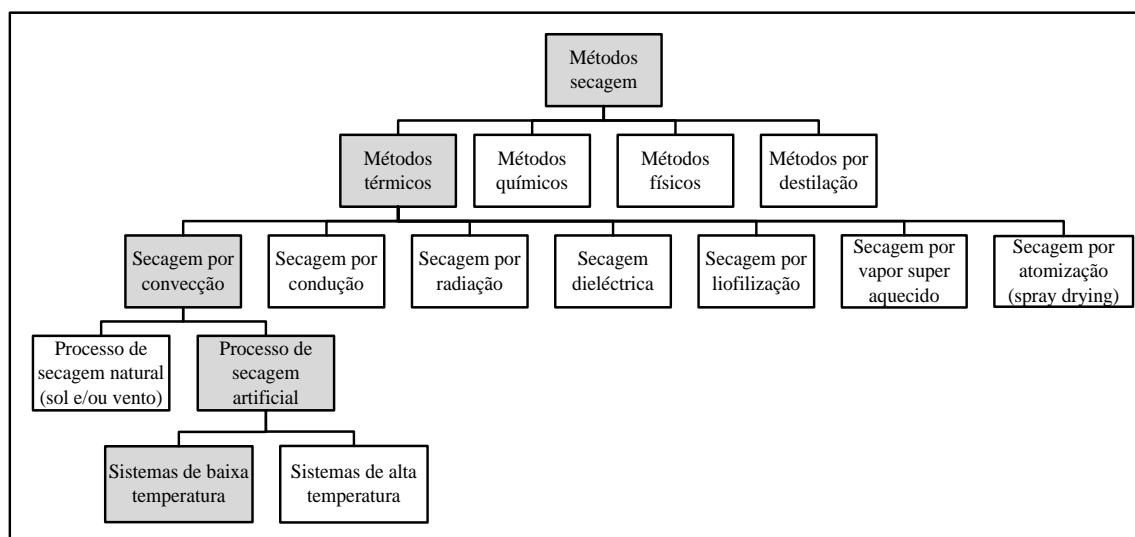


Figura 2.7 – Fluxograma de os principais métodos térmicos de secagem (DOMÍNGUEZ, 2011; MUJUMDAR, 2009 e KEEY, 1972).

No caso em estudo considera-se que a secagem por convecção pode ocorrer por:

- i) Secagem natural, feita pelo sol ou vento que está dependente do tipo de produto e pressupõe a exposição do material ao ar, colocado sobre um solo pedregoso, tabuleiros ou estacaria; ou,
- ii) Secagem artificial que necessita de fornecimento de energia e é realizada por sistemas mecânicos onde o ar quente, impulsionado por ventiladores é forçado a circular sobre o produto.

Dos dois processos acima descritos apenas se abordará a secagem artificial, onde o ar de secagem pode ser aquecido com gás proveniente da combustão de madeira, queima de combustíveis fósseis ou ainda eletricidade. Nos processos artificiais ainda se pode considerar a transferência de calor a elevada ou baixa temperaturas. Os sistemas de elevada temperatura utilizam ar de secagem a temperaturas superiores a 100 °C e de baixa temperatura inferior a 100 °C (RODRIGUES, 2008 e 2007; PARK *et al.*, 2007). No caso específico do bacalhau salgado verde a secagem é considerada um processo artificial de baixa temperatura sendo usualmente realizada entre as temperaturas de 18 e 23 °C (AIB, 2010).

Os termos secagem e desidratação são genericamente utilizados para designar o fenómeno de secagem, em que ocorre a aplicação de calor sob condições controladas para remover por evaporação a humidade presente num produto. No entanto, para produtos alimentares, a desidratação e secagem são conceitos diferentes que consideram o teor final de humidade de um produto após secagem. Assim, um alimento é considerado desidratado se não contiver mais do que 2,5 % de teor de humidade, mas um alimento seco pode conter mais do que esse valor (CATADINI, 2010).

A influência da atividade da água (a_w), em produtos biológicos, é um fator determinante no seu processamento e armazenamento. A avaliação desta propriedade não deve ser feita apenas com base no teor de humidade de equilíbrio (X_e). De acordo com a expressão da Equação (2.1) verifica-se que a atividade de água é expressa pelo quociente entre a pressão parcial do vapor de água no alimento (p_{va}) e a pressão de vapor saturado da água na atmosfera ou no ar envolvente (p_{vs}), para uma dada temperatura (T) e quando esta se

encontra em equilíbrio com água pura à mesma temperatura (RODRIGUES, 2008 e 2007; MUJUMDAR, 2006).

$$a_w = \frac{p_{va}}{p_{vs}} \quad (2.1)$$

Assim a atividade da água é uma medida da “disponibilidade da água nos produtos” para reações físicas, químicas e microbiológicas dos materiais.

A mesma razão da Equação (2.1) também pode definir a humidade relativa (*HR*) do ar circundante ao material considerada como a razão entre a pressão parcial de vapor de água na atmosfera (p_v) e a pressão de vapor saturado da água na atmosfera (p_{vs}), de acordo com a Equação (2.2). A humidade relativa indica a capacidade que o ar possui de absorver a humidade, isto é, quanto menor a humidade relativa, maior a capacidade do ar absorver a humidade (KEEY, 1972).

$$HR = \frac{p_v}{p_{vs}} 100 \quad (2.2)$$

Por sua vez, quando a pressão parcial do vapor de água no alimento, está em equilíbrio com a pressão parcial de vapor de água no ar envolvente ($p_{va} = p_v$) alcança-se a humidade relativa de equilíbrio (*HRE*) entre o meio e o produto, a qual pode ser expressa pela Expressão (2.3) e reduzida à Expressão (2.4), que representa a humidade relativa de equilíbrio. Por este motivo a atividade da água é expressa em base decimal e a humidade relativa de equilíbrio em base percentual assim a atividade da água, de um alimento é sempre menor que 1 (PARK *et al.*, 2006).

$$HRE = a_w 100 \quad (2.3)$$

$$\Leftrightarrow a_w = \frac{HRE}{100} \quad (2.4)$$

A quantidade de água disponível para as atividades biológicas depende das suas ligações químicas aos constituintes do alimento, que fixam parcialmente a água diminuindo a sua

capacidade de se evaporar. Deste modo, para cada tipo de alimento, existe um valor de a_w abaixo do qual se verifica um abrandamento na atividade microbológica (bactérias e fungos) sendo possível conservar alimentos reduzindo o seu conteúdo em água por métodos como a secagem ou salga (BOERI, 2007; MUJUMDAR, 2006; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005; MUJAFFAR *et al.*, 2005; BROOKER, 1992 e ISMAIL *et al.*, 1992). García-Pérez *et al.* (2005), num estudo sobre o processo de secagem de bacalhau, estabeleceram a curva de atividade da água em função do teor de humidade, para várias temperaturas. Os resultados sugerem que a atividade da água é independente das condições experimentais e segue uma curva isotérmica de adsorção segundo o modelo de GAB (*Guggenheim-Anderson-de Boer*), realizado para uma temperatura de 25 ± 2 °C.

2.2.1 Secagem por convecção forçada sob condições externas constantes

Na realização de experiências laboratoriais de secagem por convecção forçada é importante que as experiências sejam efetuadas sob condições externas constantes para que se possa avaliar os efeitos das condições experimentais sobre o processo de secagem e haja reprodutibilidade nos ensaios para um ou mais produtos de origens diferentes (MUJUMDAR, 2009). Apesar de as condições serem consideradas constantes, os parâmetros externos como a temperatura, humidade e velocidade do ar de secagem sofrem flutuações no interior da estação de secagem. Estas variações influenciam o processo de secagem e se forem significativas poderão inverter o processo. Para que a secagem ocorra é necessário que o meio de secagem esteja a uma temperatura superior à do sólido húmido, permitindo a transferência de calor para o mesmo e possibilitando a evaporação da humidade. Esta situação é denominada secagem por convecção forçada sob condições externas constantes do meio de secagem. A Figura 2.8 mostra um esquema representativo das condições externas destes estudos, em laboratório (PARK, 2008 e PARK, 1986).

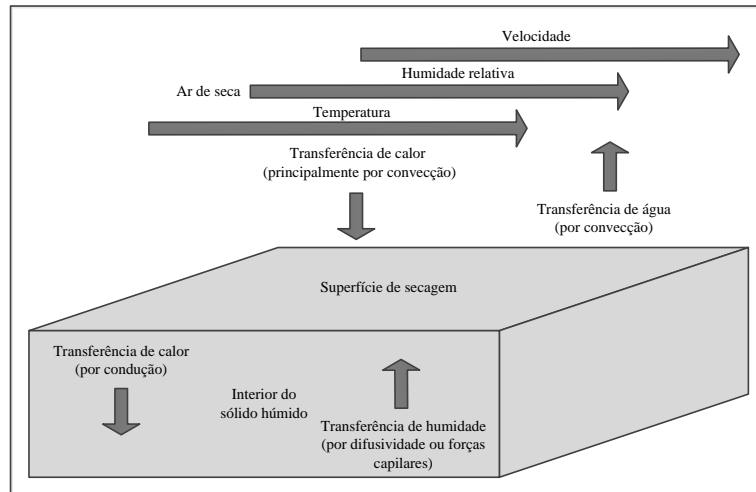


Figura 2.8 – Esquema da secagem sob condições constantes do meio de secagem (adaptado de: PARK, 2008; LEWICKI, 2004).

O esquema da Figura 2.8 considera um sólido húmido exposto a uma corrente de ar, à temperatura (T) e humidade relativa (HR) que escoar em torno do sólido com uma velocidade (v). Para efeitos deste estudo considera-se que o sólido apenas recebe calor e cede humidade pela sua face superior, de área A .

2.2.2 Teor de humidade e humidade média de um sólido

O teor de humidade é a quantidade de água que pode ser removida do material sem alteração da estrutura molecular do sólido. Com efeito, um dos parâmetros mais importantes do material a secar é o teor de humidade instantânea (X), definida em termos de posição e do tempo $X = f(y; t)$ e a humidade instantânea média do produto (\bar{X}) definida em função do tempo $\bar{X} = f(t)$. De acordo com diversos autores o teor de humidade do produto pode definir-se em termos de base húmida (X_{bh}) e/ou base seca (X_{bs}) (AZEVEDO, 2010; MUJUMDAR, 2009; BOERI, 2007 e PARK *et al.*, 2007). A base húmida é expressa pelo quociente entre a massa da água que o sólido contém e a sua massa total, com a água incluída de acordo com a Equação (2.5):

$$X_{bh} = \frac{m_h}{m_t} = \frac{m_t - m_s}{m_t} = \frac{m_h}{m_h + m_s} \quad (2.5)$$

em que, m_t é a massa total do produto, m_s é a massa da matéria seca e m_h a massa da água contida no produto.

A base seca é expressa pelo quociente entre a massa da água que o sólido contém e a sua massa seca, de acordo com a Equação (2.6):

$$X_{bs} = \frac{m_h}{m_s} = \frac{m_t - m_s}{m_s} \quad (2.6)$$

A relação entre base seca e base húmida pode ser obtida manipulando as equações (2.5) e (2.6) de forma a obter (2.7) e (2.8):

$$X_{bs} = \frac{X_{bh}}{1 - X_{bh}} \quad (2.7)$$

$$X_{bh} = \frac{X_{bs}}{1 + X_{bs}} \quad (2.8)$$

A relação existente entre a base seca e base húmida para o bacalhau salgado verde encontra-se representada na Figura 2.9 (PARK *et al.*, 2007; PETERS, 1975 e 1968).

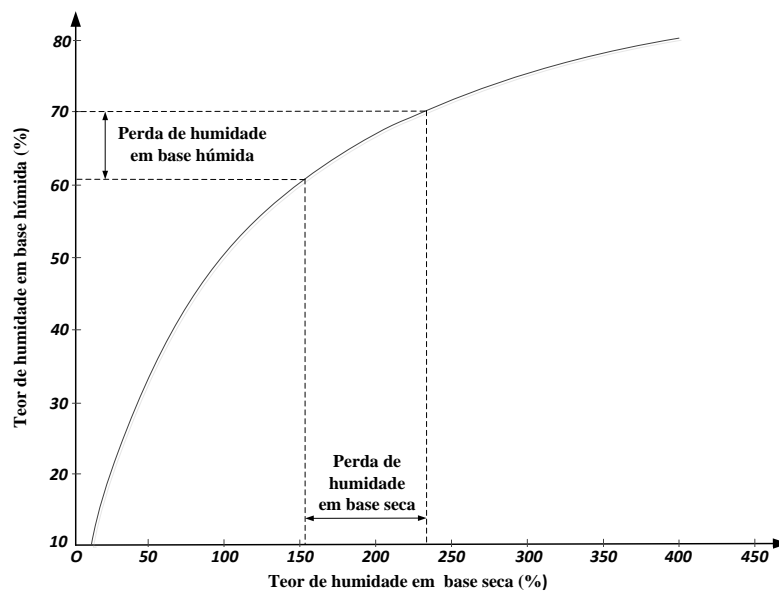


Figura 2.9 – Relação do teor de humidade entre a base húmida e seca para o bacalhau salgado verde (adaptado de: PETERS, 1975 e 1968).

Para se obter uma grandeza que melhor represente a humidade a ser removida e que sirva de base para as determinações físico-matemáticas utilizadas na simulação da secagem, é conveniente expressar o grau de humidade em base seca, pois a matéria seca permanece constante durante todo o processo de secagem enquanto o teor de humidade do material pode variar (PARK *et al.*, 2007; PETERS, 1975 e 1968). O teor de humidade calculado em base húmida está sujeito a uma conversão (Figura 2.9) pois conforme diminui a massa de água também diminui a massa total da amostra (matéria seca + água). No entanto, devido à facilidade de utilização do material em base húmida e a facilidade na conversão para base seca a maioria dos autores utiliza a base húmida nos trabalhos sobre secagem de material.

2.2.3 Teor de humidade de equilíbrio

O teor de humidade de equilíbrio atinge-se quando um sólido húmido é colocado numa corrente de ar, durante um período de tempo suficientemente longo, a pressão, humidade relativa e temperatura constantes, de modo que o seu conteúdo de humidade tenda para um valor constante de equilíbrio (X_e) (MUJUMDAR, 2009).

O teor de humidade de equilíbrio (X_e) corresponde ao equilíbrio entre as pressões de vapor de água no alimento (p_{va}) e à do seu meio circundante (p_v), quando aquele é submetido a uma determinada temperatura e pressão (MUJUMDAR, 2009; PARK *et al.*, 2007). Este valor determina o teor de humidade mínimo que o material pode atingir durante a secagem, pois não pode perder de água para além do ponto em que for alcançado o equilíbrio com o ar de secagem. A Figura 2.10 apresenta uma curva típica de secagem do teor de humidade em função do tempo onde se pode observar os pontos do teor de humidade inicial (X_0), o teor de humidade de equilíbrio e teor de humidade crítico (X_c) (PAKOWSKI, 2009; PARK *et al.*, 2007). O conceito de humidade crítica será abordado posteriormente neste trabalho.

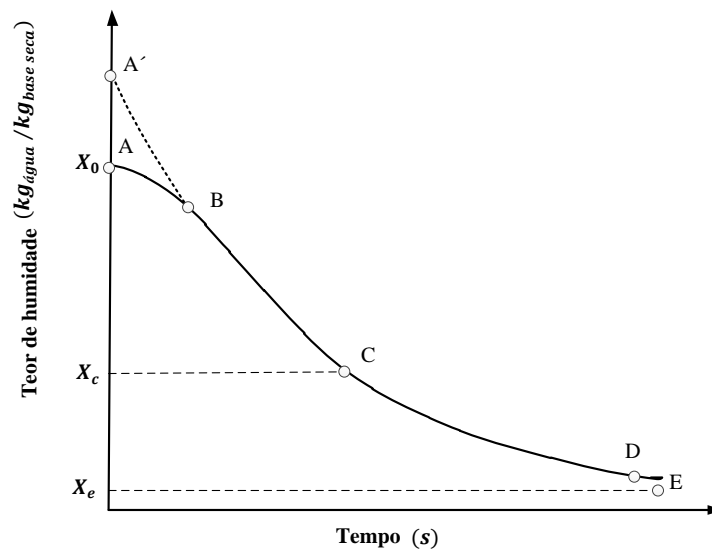


Figura 2.10 – Curva típica de secagem sob condições constantes, teor de humidade em função do tempo (adaptado de: PAKOWSKI, 2009; PARK *et al.*, 2007).

O facto de o produto atingir, ou não, durante o processo de secagem, a humidade de equilíbrio, em determinadas condições experimentais é importante para que o produto não retroceda à sua humidade inicial durante o período de armazenagem. Este fenómeno ocorre devido à relação entre pressão de vapor de água do material biológico e a pressão de vapor de água do ar ambiente. Quando a pressão de vapor no material for menor que a do ar, este tende a absorver humidade (absorção), caso contrário o material perde humidade para o meio circundante (desorção). Quando a pressão de vapor do material iguala a do ar alcança-se um equilíbrio higroscópico e deixa de existir troca de água (AZEVEDO *et al.*, 2010; MUJUMDAR, 2009; PINHO *et al.*, 2008 e PARK *et al.*, 2007). A humidade de equilíbrio de um material depende da sua natureza e das condições de humidade do ar a que está sujeito. Assim as curvas da humidade relativa do ar e do teor de humidade de equilíbrio do sólido, em função do tempo e para temperatura constante, designam-se por isotérmicas de absorção ou desorção (Figura 2.11). Estas curvas não são coincidentes, apresentando um fenómeno designado por histerese. Isto significa que, para uma dada humidade relativa, existem dois teores de humidade de equilíbrio do sólido. O teor de humidade de equilíbrio do produto que absorve água é maior que o do produto que perde água (AZEVEDO *et al.*, 2010; MUJUMDAR, 2009; PINHO *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2007 e KEEY, 1978).

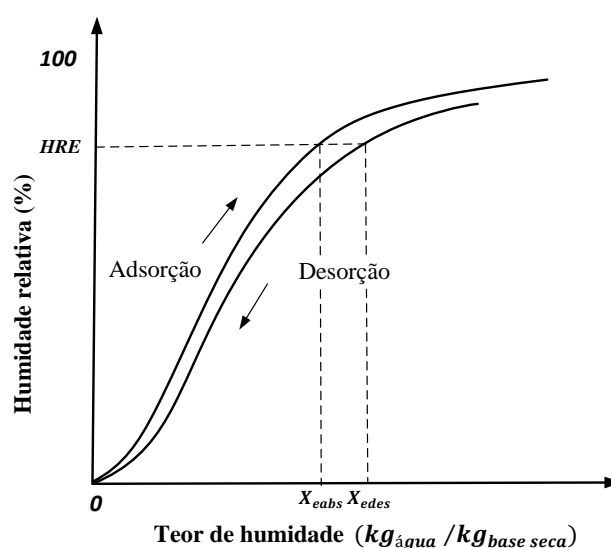


Figura 2.11 – Isotérmicas de absorção e desorção com a ocorrência de histerese e indicação dos dois tipos de teor humidade de equilíbrio (adaptado de: MUJUMDAR, 2009; PARK *et al.*, 2007).

As isotérmicas de absorção/desorção são distintas em cada produto e são representadas a partir dos valores do teor da humidade relativa de equilíbrio, em função da humidade relativa do meio envolvente. Na Figura 2.12 estão representadas as isotérmicas de desorção para diversos produtos à mesma temperatura (MUJUMDAR, 2009; PARK *et al.* 2007).

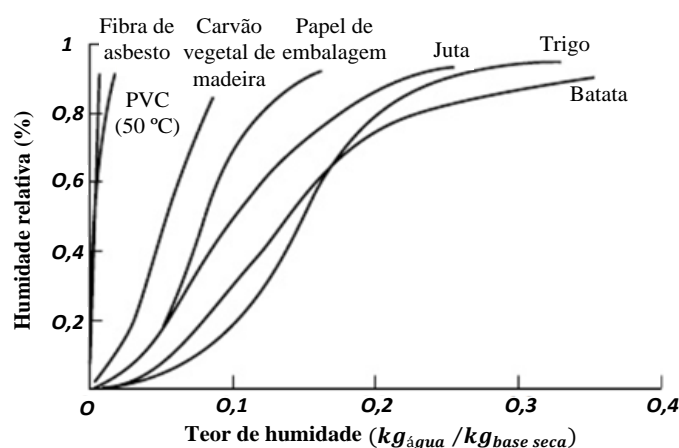


Figura 2.12 – Isotérmicas típicas de humidade de equilíbrio de desorção para diversos produtos à temperatura de 25 °C (adaptado de: MUJUMDAR, 2009).

A determinação do teor de humidade de equilíbrio pode ser estimada por diferentes métodos, nomeadamente, métodos estáticos, semi-estáticos, dinâmicos, gráficos ou experimentalmente, em câmara higrométrica. Para o bacalhau salgado verde o teor de humidade de equilíbrio foi estimado em câmara higrométrica, deixando a amostra exposta

ao ar de secagem até que cesse a perda de massa (humidade) estabelecendo-se o equilíbrio (BOERI *et al.*, 2010, 2009a e 2009b).

2.2.3.1 Classificação da humidade contida num sólido

Nos materiais biológicos uma parte da humidade está ligada aos constituintes celulares e outra encontra-se em solução. A sua remoção depende das propriedades físico-químicas e termodinâmicas das ligações das moléculas de água às estruturas sólidas dos materiais biológicos.

As relações físicas e físico-químicas existentes entre a água e os outros constituintes determinam a higroscopicidade do produto, fator particularmente relevante nos produtos biológicos. Quando a pressão do vapor de água, em equilíbrio, do produto é muito próxima da pressão de saturação, o estado da água é designada como livre e o produto é não higroscópico; quando esta pressão é inferior à pressão de saturação, a água é designada como ligada e o produto é higroscópico. As isotérmicas de sorção traduzem esta higroscopicidade.

O conhecimento das isotérmicas de sorção é indispensável para determinar a humidade final que o produto atinge. De um ponto de vista teórico, se for conhecida a humidade e a temperatura na superfície do produto, será possível, conhecer o valor da pressão parcial de vapor de água à superfície e consequentemente calcular a taxa de secagem dentro do domínio higroscópico (AZEVEDO *et al.*, 2010; MUJUMDAR, 2009 e PARK *et al.* 2007). O teor de humidade livre (X_l) é dado pela diferença entre o teor de humidade inicial (X_0) e o teor de humidade em equilíbrio (X_e) (Equação (2.9):

$$X_l = (X_0 - X_e) \quad (2.9)$$

No entanto, a humidade livre contém uma fração de humidade não-ligada que requer uma quantidade de energia, ainda que baixa, ao nível do calor latente, para sua evaporação. Para a humidade que se encontra ligada e devido à necessidade de se quebrar as ligações

químicas existentes, a quantidade de energia para a sua evaporação será naturalmente maior (Figura 2.13).

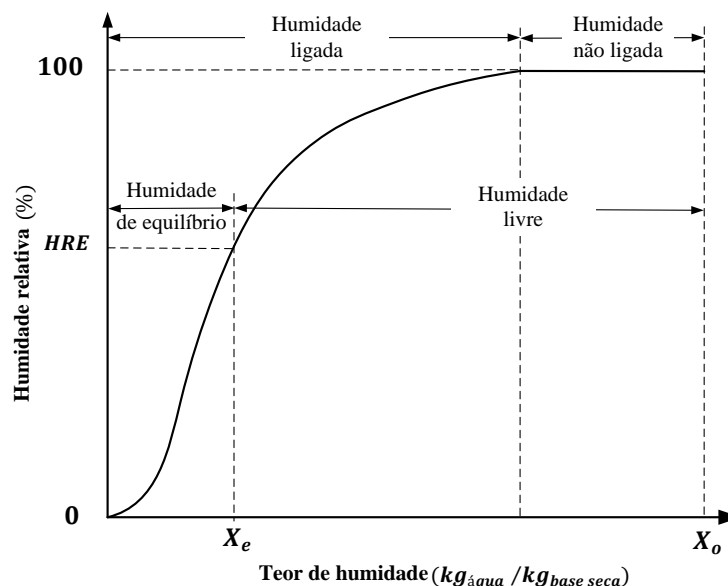


Figura 2.13 – Classificação das formas como a água se encontra ligada a tecidos biológicos Classificação dos diferentes tipos de ligação de água num produto (adaptado de: MUJUMDAR, 2009).

Num determinado material é possível discriminar o tipo de humidade contida a partir da sua isotérmica de desorção (Figura 2.13):

- Humidade ligada, característica de materiais higroscópicos, em que a pressão de vapor de equilíbrio é inferior à da água pura, para a mesma temperatura, no interior do material;
- A humidade não-ligada, característica de materiais não higroscópicos, em que a pressão de vapor de equilíbrio é igual ao da água pura, para a mesma temperatura; e,
- A humidade livre, é o excesso de humidade presente no material em relação à humidade de equilíbrio e é toda a humidade que é possível remover a um sólido, para a mesma temperatura e humidade do ar circundante.

Neste contexto, percebeu-se a importância de se definir, no processo de secagem, quais são os limites de humidade em que o material admite a secagem. A parte da secagem em que o

sólido contem apenas água não-ligada, necessita de menos tempo de secagem do que a parte da secagem em que o sólido contém água ligada (AZEVEDO *et al.*, 2010; MUJUMDAR, 2009 e PARK *et al.* 2007).

2.3 Classificação dos materiais sólidos

No processo de secagem é fundamental ter-se em conta a estrutura interna dos materiais sólidos e a forma como a humidade se encontra ligada dentro destes, uma vez que as propriedades físicas do material se alteram, com o tempo e a humidade, influenciando o seu comportamento durante secagem.

Quanto à classificação dos materiais sólidos, do ponto de vista da secagem, podem ser classificados em dois grandes grupos, os materiais porosos e os não porosos. Esta classificação baseia-se, por um lado na sua estrutura interna, ou seja, se a matriz é rígida ou deformável e por outro, na sua textura (material poroso ou não poroso coloidal). Os materiais porosos podem também ser considerados como porosos ou porosos nanométricos. Os porosos podem ser não higroscópicos (porosos-capilares) pois só contêm humidade não-ligada, ou higroscópicos quando contêm humidade ligada (MUJUMDAR, 2006). Na Figura 2.14 pode observar-se as curvas de humidade de equilíbrio para diversos materiais sólidos de acordo com a sua classificação.

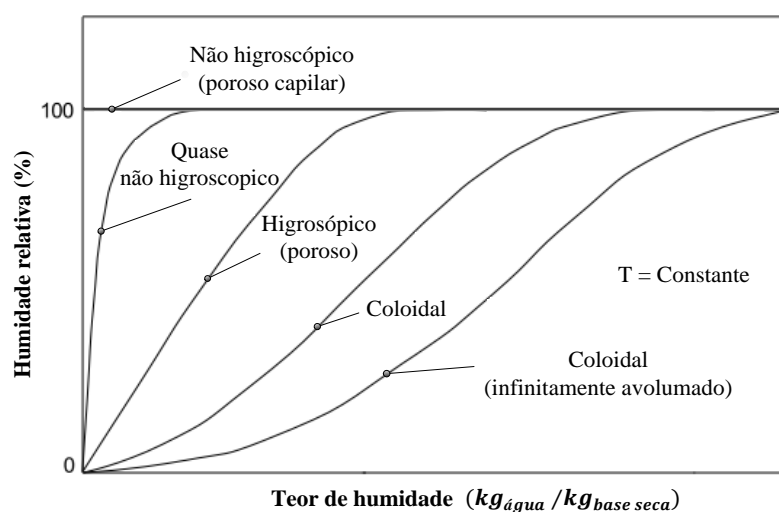


Figura 2.14 – Curvas de humidade de equilíbrio para diversos materiais sólidos (adaptado de: MUJUMDAR, 2006).

2.3.1 Materiais porosos e higroscópicos

Os sólidos porosos e higroscópicos são constituídos por uma rede de capilares de pequeno diâmetro onde os efeitos da tensão superficial são mais pronunciados. São estes sólidos ainda caracterizados por apresentarem uma quantidade considerável de água fisicamente ligada. Durante a fase inicial da secagem, o material apresenta uma contração devido à perda desta água que se encontra fisicamente ligada, como acontece no caso da madeira, materiais têxteis e alguns materiais biológicos (MUJUMDAR, 2009). Como no caso da maioria dos alimentos, o bacalhau é classificado como um sólido poroso e higroscópico (BOERI *et al.*, 2010, 2009a e 2009b).

2.3.2 Materiais porosos e não higroscópicos

Os sólidos porosos e não higroscópicos apresentam uma estrutura porosa facilmente detetável com uma rede de capilares estreitos onde a pressão de vapor da água é idêntico à água pura. Estes capilares possuem espaços que na fase inicial de secagem se encontram preenchidos com humidade livre e na fase final com ar. Estes sólidos não sofrem contração durante a secagem, como por exemplo a cortiça, as partículas poliméricas e alguns tipos de materiais cerâmicos (MUJUMDAR, 2009).

2.3.3 Materiais não porosos

Num sólido não poroso a humidade no seu interior encontra-se fisicamente ligada e movimenta-se por mecanismos de difusão gerados por gradientes de concentração. Como consequência a evaporação só ocorre à superfície. A argila, o sabão, a cola, os polímeros e um vasto número de produtos biológicos pertencem a este grupo. Estes materiais exibem um fenómeno conhecido por “endurecimento superficial” que está relacionado com o facto, de nestes casos, a secagem superficial ser muito rápida e não permitir a reposição da humidade do interior até a superfície do material, impedindo que aquela seja posteriormente removida, formando assim uma crosta superficial que impermeabiliza o produto (MUJUMDAR, 2009; ARSDEL *et al.*, 1963 *apud* PARK, 2008).

2.4 Curvas de secagem

A representação gráfica das experiências de secagem é frequentemente realizada recorrendo a diversas curvas de secagem que estão inter-relacionadas entre si e são de quatro tipos (MOLNÁR, 2009; KEMP *et al.*, 2001 e SERENO, 2001), e de dois géneros: em função do tempo e em função do teor de humidade, conforme representadas na Figura 2.15:

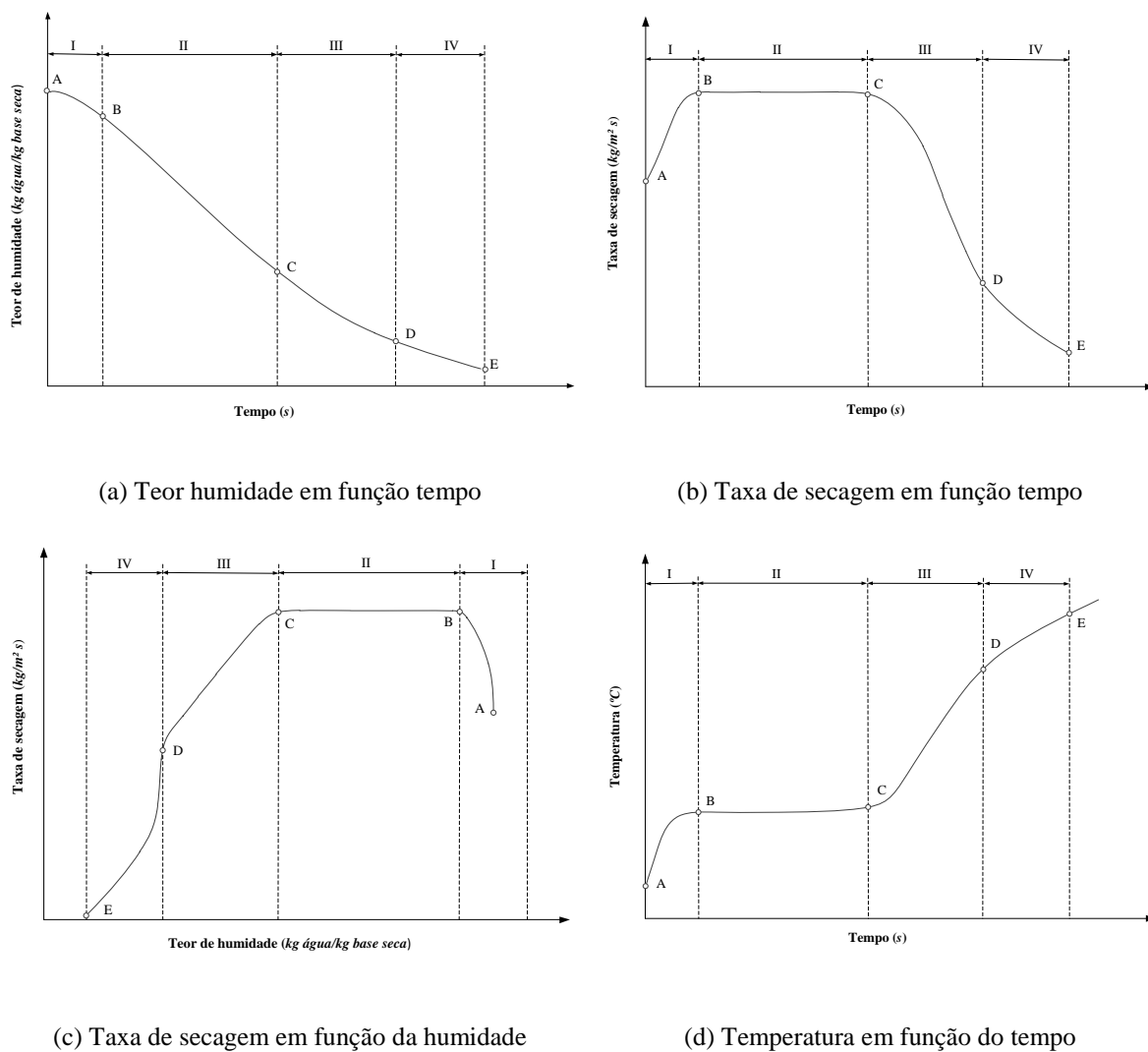


Figura 2.15 – Exemplos dos tipos das curvas de secagem em função do tempo e do teor de humidade (adaptado de: MOLNÁR, 2009; KEMP *et al.*, 2001 e SERENO, 2001).

A partir destas curvas é possível, para um determinado material submetido ao processo de secagem, estabelecer comportamentos característicos e verificar quais as variações que ocorrem durante este processo. Assim, resumidamente temos que:

- A curva de evolução do teor de humidade (Figura 2.15 – a) exhibe o teor de humidade em função do tempo. Apresenta a evolução da redução em teor de humidade do produto durante a secagem, o valor é aferido através da pesagem do produto durante o processo em condições constantes e que pode ser expresso pela Equação (2.10):

$$\bar{X} = f(t) \quad (2.10)$$

- A curva da cinética de secagem (Figura 2.15 – b) representa a velocidade (taxa) de secagem do produto, ou seja, a variação do teor de humidade do produto em relação à evolução do tempo; esta curva é obtida por diferenciação da curva (a). A taxa de evaporação não é mais do que o simétrico da derivada do teor da humidade em ordem ao tempo, ou seja a taxa de secagem em função do tempo, expressa por Equação (2.11):

$$\text{Taxa de secagem} = -\frac{d\bar{X}}{dt} = f(t) \quad (2.11)$$

- A curva independente ou curva de Krischer (Figura 2.15 – c) representa a taxa (velocidade) de secagem do produto, em função da evolução do teor de humidade Equação (2.12):

$$\text{Taxa de secagem} = -\frac{d\bar{X}}{dt} = f(X) \quad (2.12)$$

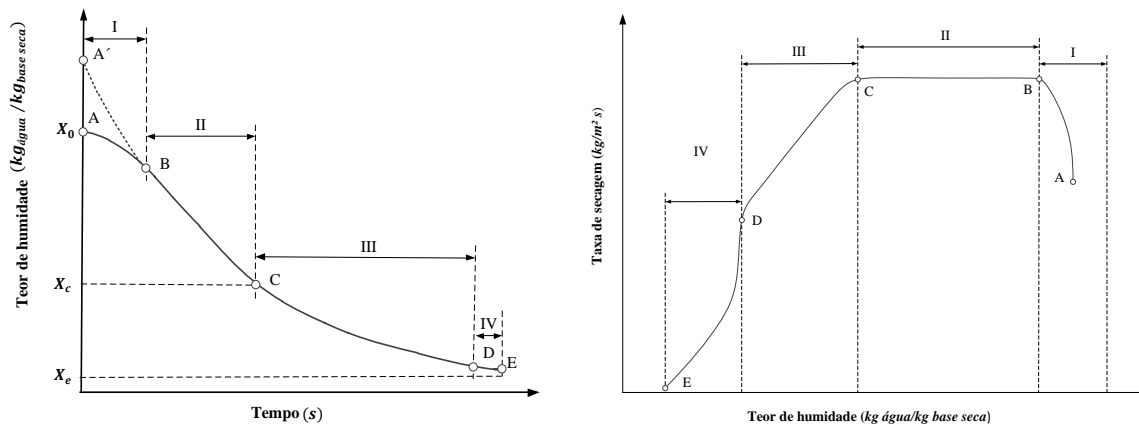
- A curva da evolução da temperatura do produto com o tempo (Figura 2.15 – d) representa a evolução da temperatura do produto durante a secagem, Equação (2.13):

$$T = f(t) \quad (2.13)$$

As curvas de secagem representadas mais frequentemente nos diversos trabalhos sobre secagem são:

- i) a evolução do teor de humidade em função do tempo (Figura 2.15 – a); e
- ii) a curva de Krischer, ou seja, a taxa de secagem em função do teor de humidade (Figura 2.15 – c).

Segundo diversos autores (MOLNÁR, 2009; PARK *et al.*, 2007; MUJUMDAR, 2006; KEMP *et al.*, 2001; SERENO, 2001; KRISCHER, 1973 e KEEY, 1972), a secagem de um material apresenta vários períodos distintos e característicos de acordo com os materiais e as condições externas, os quais se podem observar na Figura 2.16.



(a) Teor de humidade em função do tempo.

(b) Taxa de secagem em função da humidade.

Figura 2.16 – Evolução do teor de humidade com o tempo (a) e taxa de secagem (b), com indicação dos respetivos períodos de secagem (adaptado de: MOLNÁR, 2009; KEMP *et al.*, 2001 e SERENO, 2001).

Na Figura 2.16 (a) é apresentada a curva típica de secagem do teor de humidade versus o tempo ($\bar{X} = f(t)$) e na Figura 2.16 (b) é apresentada a taxa (velocidade) de secagem do produto, em função da evolução do teor de humidade ($d\bar{X}/dt = f(X)$) para um processo convectivo, onde se discriminam os vários períodos de secagem.

No primeiro período de secagem (AB), as figuras apresentam o designado período transitório de estabilização, em que o material se adapta às condições de secagem. No segundo período (BC), a relação torna-se linear e é denominada de período da taxa de secagem constante, em que se verifica uma elevada quantidade de água disponível no

produto. A tendência linear para perda do teor de humidade com o tempo verifica-se até ao ponto crítico (C), a partir do qual, a linha prossegue até se aproximar assintoticamente do teor de humidade de equilíbrio, que ocorre no período da taxa de secagem decrescente. Este é constituído pelo terceiro período (CE) e pelo quarto (DE). O conteúdo de humidade no ponto C , onde a taxa de secagem passa de constante para decrescente é designado por conteúdo de “humidade crítica” (X_c) e depende das características do produto e das condições de secagem. O período correspondente à curva (CE), no qual se verifica uma taxa decrescente de secagem, está subdividido em dois períodos: i) o primeiro de taxa linear decrescente (CD); e ii) o segundo de taxa de secagem decrescente não linear, que corresponde à curva (ED) (MUJUMDAR, 2009; PAKOWSKI, 2009; PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007 e KEEY, 1972).

Nem sempre um material submetido à secagem convectiva passa pela totalidade dos períodos de secagem anteriormente descritos, pois é frequente em materiais biológicos, o primeiro e o segundo período de secagem não se verificarem. Este facto está relacionado com as suas características estruturais do material, a quantidade de humidade livre, o teor de humidade inicial e se este atinge ou não a humidade de equilíbrio com o ar de secagem. Em operações de secagem os períodos de taxa de secagem decrescente representam, geralmente, a maior fração do tempo total de secagem (PARK *et al.*, 2007).

2.4.1 Período inicial transitório de secagem

Este período de curta duração, também designado por período de indução ou período transitório de estabilização trata-se de um período de aquecimento no qual se entra em regime operacional, correspondente à região (AB) na Figura 2.16 (a) e (b) onde ocorre a adaptação do produto às condições de secagem até se atingir a temperatura de secagem. Nesta fase, dependendo das condições de conservação do produto, e enquanto não se estabelece o equilíbrio térmico com o meio circundante, verifica-se uma troca de calor, de ou para o produto, conforme as curvas (AB) ou ($A'B$) (PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007; KEEY, 1972).

2.4.2 Período de taxa de secagem constante

No período de taxa de secagem constante (*BC*) (Figura 2.16), o produto apresenta-se saturado de água, ou seja, existe uma grande quantidade de água disponível à superfície e dentro do produto. A água não ligada evapora-se, de acordo com as condições referidas. Durante este período, a movimentação de água do interior até a superfície do produto é suficiente para acompanhar a perda de água por evaporação. Nestas condições a temperatura à superfície do produto e do ar de secagem é igual à temperatura de bulbo húmido (T_{bh}), facto característico de sistemas em que as transferências de calor e massa se compensam mutuamente. Por conseguinte a cinética de secagem é constante até se atingir o ponto crítico (PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007 e KEEY, 1972).

Em materiais biológicos existe uma resistência à transferência de massa que se encontra essencialmente no interior do produto, o que faz com que a taxa de evaporação da superfície para o meio envolvente seja superior à taxa de reposição de humidade do interior até à superfície, como consequência este período de taxa de secagem constante é inexistente neste tipo de materiais (MUJUMDAR, 2009; PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007 e SHERWOOD, 1929a, 1929b).

2.4.3 Período de taxa de secagem decrescente

Este período, representado pela região (*CE*) assinalada na Figura 2.16, é designado como período de taxa de secagem decrescente e é constituído dois períodos distintos que representam, geralmente, a maior fração do tempo total de secagem. Este período de taxa de secagem decrescente inicia-se na fase em que a água à superfície do produto começa a ser deficitária devido à sua evaporação e diminuição do conteúdo de humidade no interior do material. A transição do período de taxa de secagem constante (*BC*) para taxa decrescente (*CE*) é definido, por alguns autores (DAUDIN, 1983; KEEY, 1972; JASON, 1965 e SHERWOOD, 1929a, 1929b), como o valor do teor de humidade crítica (X_c) do produto (*C*). De acordo com Broughton (1945), este ponto depende das propriedades do material, das condições em que decorre a secagem e do conteúdo da humidade inicial do mesmo.

Os dois períodos na qual é dividida a fase de taxa de secagem decrescente são diferentes no que respeita ao comportamento dos fenómenos que neles ocorrem: i) no primeiro (*CD*) o fator limitante é a velocidade de movimentação da água do interior do produto até à sua superfície, onde ainda existe um filme de líquido superficial que desaparecerá e que é interpretado como a diminuição da pressão parcial de vapor de água à superfície. Este primeiro período de taxa de secagem decrescente é influenciado por ambos os processos de secagem (internos e externos); ii) no segundo período (*DE*) as condições experimentais, velocidade e a humidade relativa do ar, perdem relevância e verifica-se uma desaceleração do fluxo de evaporação, resultando na formação de um gradiente de concentração de humidade entre o interior e a superfície do material; os fatores que influenciam este período são essencialmente a estrutura do material e a temperatura de secagem. No final, a taxa de secagem será nula e o produto encontrar-se-á em equilíbrio com o meio circundante ($X = X_e$) (NGUYEN *et al.*, 2010; MUJUMDAR, 2009).

Na secagem de produtos biológicos os períodos (*CD*) e (*DE*) como já foi referido, são os únicos que ocorrem. A complexidade dos fenómenos que ocorrem nestes períodos conduziu os investigadores a debruçarem-se sobre aspetos teóricos, empíricos e semi-empíricos para a modelação da cinética de secagem destes tipos de produtos (PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007 e KEEY, 1972).

2.5 Adimensionalização das variáveis para comparação de curvas de secagem

Para a aplicação de modelos matemáticos que possam descrever e simular a secagem de materiais biológicos é fundamental a adimensionalização das variáveis envolvidas neste processo. Com esta adimensionalização obtêm-se curvas de cinética de secagem comparáveis entre si e a possibilidade de prever o comportamento de um material durante a secagem, independentemente das condições experimentais. Estas curvas de secagem, também designadas por curvas características de secagem podem ser representadas pelo teor de humidade e/ou pela taxa de evaporação em função do tempo. A adimensionalização destas variáveis, para a representação das curvas características da cinética de secagem, depende da modelização matemática que se pretende e da existência ou não de um período de taxa de evaporação constante.

A adimensionalização mais frequente das referidas variáveis é o teor de humidade normalizado (Equação 2.14) e obtém-se dividindo o teor de humidade livre pelo teor de humidade crítico livre.

$$X^* = \frac{\bar{X} - X_e}{X_c - X_e} \quad (2.14)$$

No caso de não se saber qual o valor de teor de humidade crítico ou a secagem não apresentar um período de taxa constante, utiliza-se o teor de humidade inicial do material, em substituição do valor crítico conforme Equação (2.15). Esta adimensionalização denomina-se frequentemente por razão de humidade (X^*) e foi aplicada no presente estudo (MUJUMDAR, 2009; PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007).

$$X^* = \frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} \quad (2.15)$$

Capítulo 3

Modelos de Secagem

Neste capítulo apresentam-se os tipos de modelos utilizados na previsão da cinética de secagem de produtos biológicos. Numa fase inicial, enunciam-se os princípios dos modelos fundamentados na segunda Lei de Fick e evidenciam-se os casos de sucesso de modelos difusivos do tipo semi-empírico na simulação de secagem de produtos biológicos, assim como de modelos ajustáveis especificamente à secagem de pescado.

Um modelo matemático é definido como um conjunto de equações que compreendem um determinado número de variáveis que permite simular comportamentos e representar processos em condições reais, evitando assim a repetição de experiências em condições diversas tornando-as mais céleres e económicas (SANTO, 2001). Deste modo, a modelação ou descrição matemática do processo da secagem de produtos biológicos é importante para se compreender a forma como ocorre o processo de transferência de calor e massa durante a secagem. Através desta descrição matemática é possível estabelecer o modelo com maior conformidade para o processamento de produtos submetidos à secagem e ainda projetar as condições corretas dos equipamentos (CRANK, 1975; KEEY, 1972). As vantagens de se aplicar modelos matemáticos são (PARRY, 1985):

- i) a solução pode ser generalizada para diferentes espécies do produto;
- ii) a sensibilidade dos modelos, que podem ser facilmente avaliados ao mudarem os diferentes parâmetros de secagem;
- iii) as relações entre o material, a humidade e a temperatura podem ser mais facilmente analisadas.

O desenvolvimento de modelos matemáticos que descrevam o processo de secagem tem sido objeto de estudo por parte de investigadores, recorrendo a soluções matemáticas de natureza numérica ou analítica com o objetivo de estabelecer uma relação entre dados experimentais e um modelo específico (MIDILLI *et al.*, 2002; WANG, 1995; PARRY, 1985 e CRANK, 1975). Assim, têm surgido vários modelos, alguns bastante

complexos, que reproduzem a cinética de secagem em diversos produtos biológicos podendo este ser divididos em (PARK, *et al.*, 2007; OZDEMIR, 1999; FORTES, 1981; HENDERSON, 1974 e WHITAKER *et al.*, 1969):

- Modelos Empíricos;
- Modelos Teóricos Difusivos;
- Modelos Semi-Empíricos (Logarítmicos ou Exponenciais).

Estes modelos assentam em pressupostos diferentes, assim: i) os modelos empíricos baseiam-se no conhecimento experimental da relação entre o teor de humidade e o tempo de secagem e apenas consideram a resistência externa; ii) os teóricos difusivos, assentam na teoria da difusão de um líquido e/ou vapor no interior do produto, ou seja, na taxa de transferência de calor e massa dentro do sólido e consideram a resistência interna ao fluxo de calor e massa; e iii) os semi-empíricos apresentam uma analogia à Lei do Arrefecimento/Aquecimento de Newton aplicada à transferência de massa, são expressos como funções exponenciais ou logarítmicas de secagem e estabelecem um compromisso entre a teoria e a aplicação prática, porém não consideram toda a complexidade deste fenómeno, pois apenas contemplam a resistência externa para a transferência de humidade entre o produto e ar (BOERI, 2007; PARK, *et al.*, 2007; INCROPERA *et al.*, 2006, 1992; BEJAN, 2003; LIMA, 2002; AFZAL, 2000; FORTES, 1981; CRANK, 1975 e HENDERSON, 1974).

Os modelos empíricos foram os primeiros a ser desenvolvidos devido à sua simplicidade na obtenção de soluções, resultando do ajuste de curvas a valores experimentais, seguidos dos modelos teóricos difusivos de secagem, baseados em equações diferenciais parciais (EDP's). Os modelos teóricos são baseados em equações de transferência de calor e massa, mas em alguns casos, mostram-se inadequados para descrever a cinética de secagem devido às características internas específicas do material (OLIVEIRA *et al.*, 2006). Como resultado da fusão dos modelos anteriores, foram desenvolvidos modelos semi-empíricos do tipo logarítmico ou exponencial, apresentando algumas simplificações que possibilitam alcançar resultados com uma melhor concordância (BOERI, 2007; PARRY, 1985).

Na literatura, encontram-se descritos vários modelos teóricos, semi-empíricos e empíricos em camada fina para modelar a secagem de produtos biológicos. No caso da secagem destes produtos, particularmente aqueles que apresentam elevada humidade inicial, como os produtos agroalimentares, o modelo baseado na teoria da difusão líquida tem merecido atenção por parte dos investigadores. Os modelos de secagem teóricos baseiam-se na teoria da difusão líquida e têm sido selecionados para descrever processo de secagem de produtos biológicos, apesar de assentarem em pressupostos como: i) a contração do volume do produto ser desprezável; ii) não existir efeito de capilaridade; iii) os corpos alcançarem instantaneamente o equilíbrio térmico com ar; e, iv) os efeitos da transferência de energia e massa de um corpo para outro serem desprezáveis. Contudo, devido a limitações de ordem prática assume-se que estas suposições são satisfeitas (BOERI, 2007; QUEIROZ *et al.*, 2001; SERENO *et al.*, 1990; MULET *et al.*, 1989 e CRANK, 1975).

Os modelos matemáticos de secagem que consideram o deslocamento de água no interior do produto são designados por modelos de leito profundo ou camada espessa (*deep layer models*, *deep bed models*) e os que estudam apenas a transferência de vapor de água fora do produto são denominados de camada fina (*thin layer models*) (BOERI, 2007; PARK, *et al.*, 2007). Nos modelos de camada fina, com secagem estacionária (leito fixo), para se expressar matematicamente a razão de secagem em função do tempo é necessário a utilização de equações que representem a secagem de uma camada elementar de material. Segundo Brooker *et al.* (1992), os produtos biológicos ao serem submetidos a secagem em lotes (modelo de leito profundo ou camada espessa) comportam-se de maneira diferente dos modelos previamente descritos. No caso da secagem em lotes, os produtos biológicos apresentam uma razão de secagem constante, o que não acontece para o caso da secagem em camada fina. Devido a esse comportamento, o estudo da secagem é dividido em duas partes distintas, secagem de camada fina e em camada espessa (BOERI, 2007).

Na simulação da secagem utilizam-se modelos que, na sua grande maioria, partem do estudo da secagem em camada fina e posteriormente através de um processo iterativo são transpostos para o estudo em camada espessa. Alguns investigadores desenvolveram equações para secagem, em camada fina, em que algumas são puramente teóricas, enquanto outras foram obtidas empiricamente ou elaboradas a partir de modelos teóricos

com coeficientes de correção obtidos experimentalmente, ou seja, modelos semi-empíricos (BOERI, 2007; INCROPERA, 2006; BEJAN, 2003 e FORTES, 1981). Os modelos semi-empíricos dependem da estimação de parâmetros que são determinados em função das características físico-químicas do produto e das condições experimentais do processo. Os parâmetros que intervêm no modelo matemático são estimados por ajustamentos aos dados experimentais, sendo de natureza semi-empírica e têm como objetivo ajustar o modelo ao mesmo tempo que avaliam a sua concordância na previsão no processo de secagem. A escolha do modelo a aplicar depende do produto, do teor de humidade que se pretende alcançar e do grau de precisão com que se pretende efetuar os cálculos (BOERI, 2007; PARK *et al.*, 2007, 2006; JAIN, 2006 e FORTES, 1981).

De acordo com Plumb (1984), para testar e ajustar um modelo matemático são necessárias as seguintes informações experimentais:

- i) a distribuição da temperatura e da humidade no produto como uma função do espaço e do tempo;
- ii) a perda de humidade líquida em função do tempo;
- iii) as propriedades do ar (temperatura, velocidade e humidade relativa);
- iv) o fluxo de calor na superfície do produto; e,
- v) o valor da difusividade efetiva.

Destas, a medição do teor de humidade como uma função do espaço e do tempo é a mais difícil das medições requeridas para a formulação do processo de secagem.

A maior parte dos modelos matemáticos utilizados são semi-empíricos e representam a relação causa-efeito. O fenómeno de secagem pode ser simulado por uma Equação Diferencial Ordinária (EDO) ou por uma Equação Diferencial Parcial (EDP) e estas podem ter uma solução analítica, como por exemplo logarítmica ou exponencial; ou uma solução numérica aplicando os métodos das diferenças finitas, elementos finitos ou volumes finitos (PINA, 1995; HALL, 1987 e CRANK, 1975). O diagrama da Figura 3.1 apresenta os principais métodos de análise de problemas para condições de fronteira, representadas por equações diferenciais, estando a sombreado os métodos considerados para este estudo.

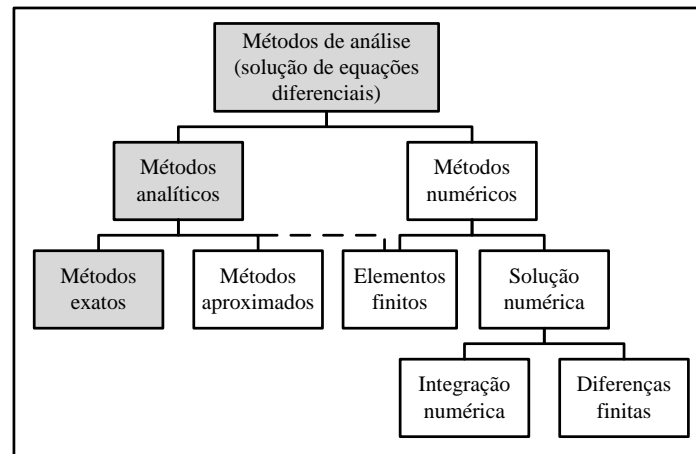


Figura 3.1 – Síntese dos métodos de análise de problemas de valor de fronteira representada por equações diferenciais (adaptado de: PINA, 1995).

3.1 Modelos empíricos

Os modelos empíricos são resultantes da correlação entre o teor de humidade e o tempo de secagem, pelo ajuste de curvas a dados obtidos experimentalmente. Estes modelos consideram a humidade e a temperatura constantes, em todo o produto, independentemente da sua estrutura, geometria e natureza, desprezando a resistência interna à transferência de calor e massa. Estes modelos assentam num conhecimento empírico e não permitem uma análise dos fenómenos físicos que ocorrem durante o processo de secagem, embora descrevam as curvas de secagem para um conjunto de condições experimentais (PARK, 2008; BOERI, 2007; PARK *et al.*, 2007, 2006; KEEY, 1972).

Muitos investigadores optam por estes métodos de determinar a cinética de secagem quando a descrição dos fenómenos origina equações matemáticas de grande complexidade ou se verifica a falta de dados sobre condutividade térmica e difusividade mássica (PARK, 2008; BOERI, 2007; PARK *et al.*, 2007, 2006; KEEY, 1972). Existem diversas equações empíricas que relacionam os dados experimentais do teor de humidade com tempo de secagem a várias temperaturas. No caso destes modelos, a aproximação é feita por polinómios de grau n , de ordem em t (Equação 3.1), mas na maioria dos casos verifica-se que os polinómios de segundo grau (Equação 3.2) apresentam resultados satisfatórios, não havendo necessidade de aplicar polinómios de grau superior. As equações empíricas podem ainda ser do tipo inverso e adaptarem-se a modelos de tendência assintótica

(Equação 3.2). A limitação fundamental dos modelos empíricos é a sua aplicabilidade ser restrita à situação específica dentro da qual foram obtidos os dados (PARK, 2008; WANG *et al.*, 1978; KEEY, 1972). De seguida, apresentam-se alguns exemplos dos modelos empíricos mais frequentemente aplicados na secagem de produtos biológicos (WANG *et al.*, 1978; KEEY, 1972), que são:

- Os polinómios de grau n , de ordem em t representado pela Equação (3.1):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = a + bt + ct^2 + dt^3 + \dots \quad (3.1)$$

sendo:

a, b, c, d, \dots , constantes que dependem do processo de secagem e do tipo de produto; t o tempo, (s);

- Os polinómios de segundo grau, como o modelo matemático empírico proposto por Wang e Singh (1978) que têm sido utilizados na modelação da secagem de uma série de produtos agrícolas (WANG *et al.*, 1978). Este modelo é representado pela Equação (3.2):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = 1 + at + bt^2 \quad (3.2)$$

em que a, b são constantes que dependem do processo de secagem e tipo de produto; t o tempo, (s);

- Os inversos ou recíprocos representados pela Equação (3.3):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = a + \frac{b}{t} \quad (3.3)$$

onde a, b e t têm a interpretação já referida na equações anteriores (WANG *et al.*, 1978).

3.2 Modelos teóricos difusivos e métodos matemáticos

Os modelos teóricos difusivos apresentam uma fundamentação teórica baseada na solução da segunda Lei de Fick, que consiste num sistema de equações diferenciais parciais resultantes da aplicação, entre outros, dos princípios: i) da conservação de energia e massa; ii) dos potenciais químicos, iii) da concentração de humidade; e, iv) do teor de humidade no material submetido à secagem. No entanto, a aplicação destes modelos pressupõem um conhecimento prévio das condições, pressupostos e propriedades termofísicas dos produtos a serem submetidos à secagem, bem como, a sua dependência funcional da temperatura e do teor de humidade neles contidos, o que nem sempre é possível (LOPEZ *et al.*, 1998; CRANK, 1975).

O modelo teórico baseia-se na teoria da difusão líquida, previamente enunciada, que tem como princípio a existência de um gradiente de concentração de humidade e tem sido utilizada para determinar o coeficiente de difusividade, os gradientes de humidade e curvas de secagem. A utilização preferencial da segunda Lei de Fick é indiscutível quando se estuda o período de taxa de secagem decrescente, em materiais biológicos, devido à concordância obtida com os dados experimentais. Como tal, diferentes soluções, analíticas ou numéricas, da equação de difusividade podem ser obtidas com base nos pressupostos, nas condições iniciais e de fronteira, para várias geometrias de produto (GHAZANFARI *et al.*, 2006; BROOKER *et al.*, 1999; DAUDIN, 1983 e CRANK, 1975).

As equações de modelos teóricos difusivos caracterizam de um modo geral os fenómenos físicos e são fáceis de resolver se não considerar a complexidade destes, como por exemplo a dependência da difusividade da água. Caso contrário, a sua resolução exige meios de cálculo complexos, pois devem ser consideradas constantes físicas cujo cálculo é difícil e demorado. Estas observações conduziram a abordagem semi-empírica na qual a lei da secagem é retirada diretamente de valores experimentais (PARK, 2007; FORTES *et al.*, 1981).

3.2.1 Modelo de difusividade líquida

No sentido tradicional, a força condutora para a difusividade atua em função de um gradiente de concentração que corresponde a um gradiente de teor de água no interior do produto. Para compreender os processos de secagem em materiais biológicos têm sido propostas várias teorias e desenvolvidos modelos matemáticos que assentam, quase todos, na teoria da difusão líquida. (MARINOUS-KOURIS, 2009).

O modo como a humidade, no estado líquido, se difunde no interior de um sólido foi inicialmente proposto por Fick, em 1885. A primeira aplicação deste mecanismo como forma de descrever um processo de secagem de um sólido foi descrita por Lewis (1921), sendo mais tarde publicados os trabalhos de Sherwood (1929a e 1929b). Estes trabalhos compararam os resultados experimentais obtidos em diversas condições com as previsões do modelo. Desde então, este modelo tem sido amplamente utilizado para descrever processo de secagem em sólidos, incluindo produtos alimentares (FORTES *et al.*, 1981).

Crank (1975) definiu a difusividade mássica como um processo físico aleatório, ou seja, a difusividade dos átomos dentro de um sólido homogêneo aumenta com a temperatura até que estes atinjam o estado de equilíbrio. O conceito de estado de equilíbrio caracteriza-se pela igualdade dos potenciais termodinâmicos e é obtido pelo deslocamento molecular da água a partir das concentrações mais elevadas para concentrações mais baixas. Este deslocamento é observado macroscopicamente sobre forma de um fluxo de transferência de potencial químico J , onde K é o coeficiente global de transferência de massa e μ é o potencial químico (Equação 3.4):

$$J = -K \frac{\partial \mu}{\partial y} \quad (3.4)$$

O potencial químico está relacionado com o coeficiente de atividade, quando a substância envolvida no processo é água, o qual é influenciado pela pressão de vapor, humidade e temperatura do meio envolvente. A Equação (3.4) pode deste modo, a uma dada temperatura, ser expressa em termos da concentração (Equação 3.5), no qual é designado como primeira Lei de Fick.

$$J = -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial y} \quad (3.5)$$

A primeira Lei de Fick pode ainda, ser apresentada na forma da Equação (3.6) onde a partir do valor da concentração se determina o teor de humidade instantânea (X) do sólido ($kg_{\text{água}}/kg$).

$$J = -D_{ef} \frac{\partial X}{\partial y} \quad (3.6)$$

Na Tabela 3.1 encontram-se esquematizadas as equações de transferência e força motriz para explicar o movimento de humidade no interior de um material.

Tabela 3.1 – Equações e força motriz para explicar o movimento de humidade num material (adaptado SIAU, 1984).

Equação de transporte	Coeficiente	Potencial	Definição
$J = -K_{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial y}$	$K_{\mu} (kg.mol/m.s.J)$	$\mu (J/mol)$	Potencial químico
$J = -D_{ef} \frac{\partial C}{\partial y}$	$D_{ef} (m^2/s)$	$C (kg/m^3)$	Concentração
$J = -D_{ef} \frac{\partial X}{\partial y}$	$D_{ef} (m^2/s)$	$X (kg_{\text{água}}/kg)$	Teor de água

A Equação (3.6), atrás descrita, estabelece a quantidade de água transportada por unidade de área sendo designada por fluxo e é proporcional ao gradiente de concentração de água. A constante de proporcionalidade é denominada de coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}) em que as unidades são (m^2/s) e o sinal negativo na equação indica que o fluxo ocorre contra o gradiente de água, isto é, no sentido das concentrações mais elevadas para as mais baixas. A maioria das situações práticas envolvendo processos de difusividade ocorre em condições de estado transiente (TRUJILLO *et al.*, 2007; CRANK, 1975).

A teoria da difusão é a mais utilizada no processo de secagem para o período de taxa decrescente, que é quase sempre a única observada na secagem de produtos biológicos. Lewis (1921) e Sherwood (1929a, 1929b) aplicaram a segunda lei na transferência

unidirecional de massa líquida, tendo como força motriz o gradiente de concentração de humidade do material (Equação 3.7), para descrever a difusão, em estado transiente, em situações onde o coeficiente de difusividade varia linearmente ou exponencialmente com a concentração de água (CRANK, 1975).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (3.7)$$

O modelo difusivo baseado na segunda Lei de Fick permite calcular os gradientes e as taxas de perda de água durante o processo de secagem. Para o caso de secagem em sistemas de coordenadas ortonormadas tridimensionais a (Equação 3.7) pode ser escrita na forma abaixo (CRANK, 1975).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (3.8)$$

A equação da difusão também pode ser escrita em função do conteúdo de água, em que o coeficiente de difusividade pode variar, de acordo com a Equação (3.9):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial X}{\partial y} \right) \quad (3.9)$$

Se o coeficiente de difusividade não depender da posição, a segunda Lei de Fick resume-se à Equação (3.10):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \right) \quad (3.10)$$

A resolução da Equação (3.8) pode ser obtida por métodos analíticos ou numéricos aplicando as condições iniciais e considerando alguns pressupostos que serão enunciados posteriormente (CHARM, 1978; CRANK, 1975).

3.2.2 Métodos analíticos

A resolução analítica da equação da segunda Lei de Fick pode ser determinada quando a difusividade efetiva é considerada constante e são especificadas as condições iniciais e de fronteira. As soluções desta equação diferencial podem ser definidas, em termos de posição e tempo, em função da concentração, $C = f(y; t)$ ou do teor da humidade, $X = f(y; t)$. Estas soluções permitem a elaboração de um modelo para cinética de secagem de materiais com recurso a dados experimentais da variação de massa de um sólido em função do tempo de secagem e com base neste modelo estimar o coeficiente de difusividade efetiva (TRUJILLO *et al.*, 2007; CRANK, 1975).

Nos casos em que o regime é transiente a condição inicial corresponde às condições do material no tempo zero. As condições de fronteiras impostas são únicas e definem o que ocorre em toda a zona de fronteira do material analisado, sendo necessárias tanto em regime estacionário como em transiente. Crank (1975) apresentou algumas soluções analíticas para a equação de difusão utilizando várias condições iniciais e de fronteira. Estas soluções analíticas foram aplicadas em sólidos de formas geométricas simples como placas, cilindros ou esferas e considerando a difusividade constante (TRUJILLO *et al.*, 2007; BEJAN, 1995 e CRANK, 1975).

3.2.2.1 Coeficiente de difusividade efetiva

A difusividade em sólidos porosos, ao contrário do que acontece em gases e líquidos, é um fenómeno complexo e pouco compreendido dividindo-se em difusividade de vapor, líquido ou escoamento capilar. Na tentativa de abranger vários mecanismos de transporte de humidade no interior de um sólido definiu-se um parâmetro que engloba todos esses fenómenos, o coeficiente de difusividade efetiva (CRANK, 1975; MARINOS-KOURIS, 2009 e ROCA, *et al.*, 2005). Este coeficiente é definido como sendo a taxa de transferência de massa de uma substância que se difunde através de um espaço com um gradiente de concentração, por unidade de área. Esta propriedade pode ser entendida como a facilidade com que a água é removida do produto (PARK *et al.*, 2007).

O coeficiente de difusividade efetiva varia essencialmente com a temperatura e/ou teor de humidade do produto e representa a ação de diferentes fenómenos intervenientes no processo de movimentação da água até a superfície do produto (CRANK, 1975). Devido à complexa composição e estrutura física dos produtos biológicos é difícil obter estimativas precisas deste parâmetro, sendo por isso, necessário recorrer a dados experimentais. Assim, o coeficiente de difusividade efetiva é determinado analiticamente por ajuste de dados experimentais a curvas teóricas de secagem (MUJUMDAR, 2009; PARK *et al.*, 2007 e 2002; ROCA, *et al.*, 2005; ZOGZAS, 1994 e CRANK, 1975).

O modelo teórico difusivo pode ser utilizado para estimar o coeficiente de difusividade, os perfis de humidade e a taxa de secagem. Assim, a solução da equação da difusão permite determinar a evolução do teor de humidade com o tempo, sendo este influenciado pelo teor de humidade inicial, teor de humidade de equilíbrio, difusividade efetiva de massa, além dos parâmetros relacionados com a geometria do produto e a condição inicial (PARK *et al.*, 2007 e CRANK, 1975).

Os valores dos coeficientes de difusividade efetiva conhecidos para alguns peixes são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Difusividade efetiva para peixes (PANAGIOTO *et al.*, 2004).

Material	Difusividade efetiva $10^{-10}(m^2/s)$		Teor de humidade ($kg_{\text{água}}/kg_{\text{base seca}}$)		Temperatura (°C)	
	<i>min.</i>	<i>máx.</i>	<i>min.</i>	<i>máx.</i>	<i>min.</i>	<i>máx.</i>
Peixe	0,13	18,90	0,33	3,00	20	170
Peixe-gato	0,80	0,80	–	–	30	30
Bacalhau	0,81	5,13	3,00	3,00	30	60
Cação	0,83	3,40	–	–	30	30
Arinca	0,60	3,30	–	–	30	30
Alabote Negro	0,58	3,30	–	–	30	30
Arenque	0,13	2,50	–	–	30	30
Cavala	0,35	0,35	–	–	30	30
Tubarão	0,87	2,85	1,18	1,42	20	40
Calamar	0,83	1,09	0,50	2,50	34	34
Espadarte /Peixe-espada	2,60	3,90	–	–	40	55
Pescada salgada	2,60	3,30	–	–	40	55
	0,48	2,70	–	–	25	30
	0,48	0,48	–	–	30	30

3.3 Modelos semi-empíricos

Os modelos semi-empíricos de secagem são geralmente definidos por equações em camada fina (*thin layer equations*) e oferecem um compromisso entre os modelos teóricos e empíricos, mas ainda assim não abrangem toda a complexidade do fenómeno de secagem. As equações utilizadas nestes modelos são conhecidas como exponenciais ou logarítmicas e foram apresentadas pela primeira vez por Lewis (1921). De um modo geral, estas equações são simplificações das séries baseadas na segunda Lei de Fick e por analogia com a Lei do Arrefecimento/Aquecimento de Newton para a transferência de massa e calor convectivo. Esta lei estabelece que a taxa de perda de calor de um corpo é proporcional à diferença de temperatura entre o corpo e o seu meio envolvente e assenta no pressuposto de que, durante a secagem, as condições são isotérmicas e que a transferência de humidade se limita à superfície do produto (MARINOS-KOURIS, 2009). Matematicamente, os modelos teóricos de materiais em camada fina envolvem o ajuste estatístico das equações a

um número finito de termos da solução da serie da segunda Lei de Fick que se pode representar por:

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = p_0 e^{(-c_0 t)} + p_1 e^{(-c_1 t)} + \dots + p_{i-1} e^{(-c_{i-1} t)} + p_i e^{(-c_i t)} \quad (3.11)$$

onde,

$$p_i = \frac{8}{\pi^2 (2n + 1)^2}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (3.12)$$

e

$$c_i = \frac{(2n + 1)^2 \pi^2}{4l^2} D_{ef}, \quad i = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (3.13)$$

Estas equações podem descrever o comportamento das curvas experimentais de secagem, a evolução do teor de humidade do produto em função do tempo, a taxa de secagem em função do tempo ou em função do teor de humidade e são válidas para a temperatura, humidade relativa, velocidade do fluxo de ar e faixa de teor de humidade para as quais foram desenvolvidas (FORTES *et al.*, 1981) e geralmente são representadas da seguinte forma:

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = a e^{(-k_0 t)} + b e^{(-k_1 t)} + \dots + j e^{(-k_{i-1} t)} + i e^{(-k_i t)} \quad (3.14)$$

Onde os parâmetros $a; b; j$ e i são constantes adimensionais de ajuste e dependem do tipo de produto e os coeficientes k (k_0, k_1, k_{i-1} e k_i) são parâmetros que dependem do período e do processo de secagem.

A utilização destas equações na modelação/simulação de processos de secagem em produtos biológicos são frequentes. Aplicações recentes destes modelos podem ser encontradas na literatura e serão discutidos posteriormente (GHAZANFARI *et al.*, 2006). Dentro dos modelos semi-empíricos, os mais utilizados são apresentados de um modo mais detalhado:

- Modelo de Lewis ou de Newton: Lewis (1921) descreveu que a transferência de humidade a partir dos materiais biológicos pode ser visto como um processo análogo ao fluxo de calor de um corpo imerso num fluido frio. Lewis, ao comparar este fenómeno com a Lei do Arrefecimento/Aquecimento de Newton, constatou que a velocidade de secagem é proporcional à diferença do teor de humidade entre o material a ser seco e o que se encontra em equilíbrio com o ar de secagem e sugere que durante o processo de secagem de materiais porosos higroscópicos, especificamente no período de taxa de secagem decrescente e em condições de equilíbrio, a taxa de secagem é dada pela expressão da Equação (3.15):

$$\frac{dX}{dt} = -k(X - X_e) \quad (3.15)$$

onde:

X representa o teor de humidade;

X_e representa o teor de humidade de equilíbrio;

k representa a constante de secagem (1/s);

t representa o tempo (s).

A partir dos teores de humidade inicial, resolvendo a equação diferencial (3.15) por integração, nos incrementos de tempo de 0 a t e assumindo k como constante, obtém-se a Equação (3.16) da taxa de secagem de Lewis (1921):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-kt) \quad (3.16)$$

Alguns investigadores referem que o modelo de Lewis ou de Newton subestima a cinética de secagem na fase inicial e sobrestima na final (GHAZANFARI *et al.*, 2006).

- O Modelo de Page (1949) consiste na modificação do modelo de Lewis para ultrapassar os desvios verificados na sua fase inicial e final, sendo representado pela Equação (3.17):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-kt^n) \quad (3.17)$$

onde:

k e n são parâmetros de ajuste que dependem do processo de secagem e do tipo de produto e t é o tempo.

No entanto, este modelo tem alguma dificuldade em reproduzir a cinética de secagem. Para ultrapassar esta limitação, este modelo foi modificado por Overhults *et al.* (1973).

O Modelo de Page Modificado tem origem na equação de Page e foi desenvolvido para descrever a cinética de secagem de soja (OVERHULTS *et al.*, 1973). A equação semi-empírica do modelo Page Modificada, também denominada por equação da taxa de secagem de Overhults, é representada pela Equação (3.18):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-kt)^n \quad (3.18)$$

- O Modelo de Midilli e Kuck (2002) foi proposto para descrever o processo de secagem em pólen, cogumelos, nozes e pistacho. Para o efeito, além do termo exponencial semelhante ao do modelo de Page, foi introduzido um termo linear e um parâmetro constante (a) como representado na Equação (3.18):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = a \exp(-kt^n) + bt \quad (3.19)$$

No entanto, se no início de um processo de secagem o conteúdo da humidade instantânea for igual a X_e o parâmetro a na Equação (3.18) é igual a 1 e assim, a equação anterior simplifica-se de acordo com Equação (3.20):

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp(-kt^n) + bt \quad (3.20)$$

Nas condições descritas o coeficiente b é zero e o modelo anterior resume-se ao modelo de Page.

- Thompson *et al.* (1968) apresentaram um modelo em camada fina que descreve o processo de secagem de acordo com:

$$X^* = \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \exp \left[-a \left(\frac{a^2 + 4bt}{2b} \right)^{1/2} \right] \quad (3.21)$$

nesta equação os parâmetros a e b são função da temperatura do ar de secagem. Este modelo tem sido utilizado para simulações de secagem de grãos de milho.

Estes modelos assumem que a camada do material é suficientemente fina e que a velocidade do ar é suficientemente elevada para que as condições externas de secagem sejam uniformes em toda superfície do sólido e que a transferência de água se restringe apenas à superfície do produto (MUJAFFAR *et al.*, 2011; MARINOS-KOURIS, 2009; BOERI, 2007 e KAROGLU, 2005). No entanto, é necessário salientar que as equações referidas contêm constantes que permitem ajustar a concordância entre os resultados simulados e as curvas experimentais. Consequentemente, são válidas apenas no domínio da investigação experimental, na qual foram estabelecidas (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; PARK *et al.*, 2007).

Além dos modelos base já descritos, têm sido desenvolvidos outros modelos semi-empíricos para a descrição da cinética de secagem. A Tabela 3.3 mostra os modelos aplicados, com maior frequência por diversos autores, bem como as respectivas equações gerais e referências bibliográficas.

Tabela 3.3 – Modelos semi-empíricos, utilizados na descrição da cinética de secagem de produtos biológicos.

N.º	Modelo	Equação	Referência
1	Lewis ou Newton	$X^* = \exp(-kt)$	Lewis (1921)
2	Page	$X^* = \exp(-kt^n)$	Page (1949)
3	Page Modificado	$X^* = \exp(-kt)^n$	Overhults <i>et al.</i> (1973)
4	Henderson e Pabis	$X^* = a \exp(-kt)$	Henderson (1974)
5	Logarítmico	$X^* = a \exp(-kt) + c$	Yagcioglu <i>et al.</i> (1999)
6	Dois Termos	$X^* = a \exp(-k_0t) + b \exp(-k_1t)$	Henderson (1974)
7	Dois Termos Exponencial	$X^* = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kat)$	Jason (1965)
8	Difusão por Aproximação	$X^* = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-kbt)$	Yaldiz <i>et al.</i> (2001)
9	Henderson e Pabis Modificado	$X^* = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$	Henderson <i>et al.</i> (1976)
10	Verna	$X^* = a \exp(-kt) + (1 - a) \exp(-gt)$	Verma (1985)
11	Midilli e Kuck	$X^* = a \exp(-kt^n) + bt$	Midilli <i>et al.</i> (2002)
12	Fick Simplificado	$X^* = a \exp\left(\frac{-ct}{l^2}\right)$	Diamante <i>et al.</i> (1991)
13	Thompson	$X^* = \exp\left[-a \left(\frac{(a^2 + 4bt)}{2b}\right)^{1/2}\right]$	Thompson <i>et al.</i> (1968)

3.3.1 Modelos semi-empíricos na simulação de secagem de materiais biológicos

Neste subcapítulo apresenta-se uma revisão de trabalhos publicados nos últimos anos relacionados com a modelação e simulação do processo de secagem convectiva a ar, com o objetivo de identificar os casos de utilização de modelos difusivos simples e do tipo semi-empírico na simulação da secagem de materiais biológicos.

Na Tabela 3.4 encontra-se uma síntese de trabalhos publicados sobre transferência de massa e calor durante o processo de secagem convectiva a ar, estacionária (leito fixo), em camada fina, nomeadamente, no que se refere à utilização de modelos difusivos tipo semi-empírico, à estimação de parâmetros e às influências das condições termodinâmicas no processo de secagem de alimentos.

Tabela 3.4 – Estudos recentes realizados sobre transferência de massa, em produtos biológicos, citados na literatura.

Autores	Ano	Produto	Modelos														
			Empírico	Teórico	Semi-empíricos												
			Wang e Singh	Difusividade	Lewis ou Newton	Page	Page Modificado	Henderson e Pabis	Logarítmico	Dois Termos	Dois Termos Exponencial	Difusão por Aproximação	Henderson e Pabis Modificado	Verna	Midilli e Kuck	Thompson	Hullkill
Midilli	2003	Pistachos com e sem casca	x		x	x	x	x	x^1	x^2	x						
Ertekin	2004	Beringela	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x^1	x	
Mohapatra	2005	Trigo parcialmente cozido	x		x					x^1	x		x			x	
Bihercz	2006	Grãos de milho															x^a
Ghazanfari	2006	Fibra de linho I		x^a													
Ghazanfari	2006	Fibra de linho II	x		x	x^1				x					x^1		
Vijayaraj	2007	Bagaço de cana-de-açúcar	x		x	x^1	x	x	x	x	x	x	x	x	x		
Akpinar	2008	Pimenta verde longa	x		x	x	x	x	x^1	x	x	x	x	x	x^2	x	

¹ Secagem artificial: O modelo com maior concordância; ² Secagem natural: O modelo com maior concordância;

^a Modelo único aplicado a dados de secagem artificial.

De seguida, será feita uma breve descrição das aplicações destes modelos a uma vasta gama de produtos biológicos e as principais conclusões destes trabalhos evidenciando-se os casos de sucesso dos modelos aplicados à simulação de secagem de produtos biológicos, assim como modelos ajustáveis especificamente à secagem de pescado, em especial ao caso do bacalhau salgado verde.

Midilli *et al.* (2003) apresentou um estudo de secagem convectiva natural e artificial com recurso a ar, em pistacho, com e sem casca. Neste trabalho foi analisada a cinética de secagem mediante as alterações das condições experimentais a várias: i) temperaturas 21 e 32 °C e humidades relativas 60 e 75 % do ar natural; e ii) temperaturas 34 e 81 °C e humidades relativas 37 e 62 % do ar de secagem artificial. Para avaliar o ajuste da modelação matemática às condições experimentais, Midilli analisou o comportamento de oito modelos. Dos modelos analisados conclui-se que o Logarítmico descreve com maior adequabilidade o comportamento, em secagem a ar artificial e o modelo de Dois Termos, em secagem a ar natural.

O comportamento da cinética de secagem, em beringela, estudado por Ertekin *et al.* (2004) avaliou a influência da espessura do produto, da temperatura, da velocidade do ar e do tempo de secagem na qualidade final do produto. As condições experimentais de secagem utilizadas foram temperaturas entre 30 e 70 °C e velocidades de ar de secagem de 0,5 e 2 m/s. Os resultados da simulação com modelos semi-empíricos e empíricos mostram que o tempo de secagem diminui com o aumento da temperatura e da velocidade do ar e que o modelo que melhor se ajusta ao processo de secagem de beringelas é modelo de Midilli e Kuck descrito por Midilli *et al.* (2002).

Em 2005, Mohapatra *et al.* utilizaram modelos empíricos e semi-empíricos para estudar a secagem de trigo parcialmente cozido, a temperaturas de 40 e 60 °C. Os resultados deste trabalho referenciam a existência apenas do período de taxa decrescente de secagem e descrevem as implicações deste fenómeno. Deste modo, os resultados confirmam que durante o período de taxa decrescente de secagem a remoção da humidade do material é influenciada pela difusão da água no interior do produto. O valor da difusividade efetiva expressa este fenómeno e de acordo com Mohapatra *et al.* (2005), o valor variou

entre $1,218 \cdot 10^{-10}$ e $2,861 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ dependendo da temperatura. No que respeita à aplicação de modelos o de Dois Termos mostrou ser o mais adequado para simular a secagem de trigo cozido.

Bihercz *et al.* (2006) simularam a secagem de grãos de milho utilizando uma adaptação do modelo semi-empírico Hukill (HUKILL, 1954 *apud* BIHERCZ *et al.*, 2006), com o objetivo de avaliar a variação da humidade no interior do produto. Os resultados mostram que durante o processo de secagem, apesar da concordância do modelo, ocorrem processos de reidratação sugerindo que existe espaço para a otimização.

No ano de 2006, Ghazanfari *et al.* publicaram um conjunto de três trabalhos onde apresentaram estudos de modelação e simulação da secagem de fibra de linho aplicando, respetivamente, o modelo teórico difusivo, modelos semi-empíricos e empíricos e um estudo da influência da espessura nos parâmetros dos modelos. No estudo com base no modelo teórico difusivo foram utilizadas várias séries de um a cinco termos da solução da equação da segunda Lei de Fick. Os resultados mostraram uma concordância crescente das curvas de secagem e do coeficiente de difusividade efetiva com o aumento do número de termos da série; no entanto, a partir do terceiro termo a variação mostrou-se pouco significativa. Além disso, o modelo teórico mostrou subestimar a velocidade de secagem na fase inicial e sobrestimá-la na fase final do processo. O coeficiente estimado de difusividade efetiva, aumentou linearmente com a temperatura do ar de secagem e variou entre $1,92 \cdot 10^{-10}$ e $5,11 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, respetivamente, quando aplicada a série de um e a de três termos.

Ainda no mesmo conjunto de trabalhos, Ghazanfari *et al.* (2006) aplicaram à simulação da cinética de secagem quatro modelos semi-empíricos e um modelo empírico, a quatro temperaturas e humidades relativas diferentes. Os resultados mostraram que, dos modelos utilizados, o que se mostrou menos adequado foi o modelo empírico de Wang e Singh e os mais adequados foram os modelos de Page e de Midilli e Kuck. Estes autores acreditam que se a humidade de equilíbrio não for atingida durante o tempo em que ocorre a secagem o modelo de Midilli e Kuck poderá produzir resultados mais exatos do que o de Page.

Vijayaraj *et al.* (2007) realizaram simulações do processo de secagem de bagaço de cana-de-açúcar para identificar um modelo de secagem mais adequado à descrição da cinética de secagem deste produto. Os ensaios de secagem efetuaram-se em condições semelhantes às operações industriais de secagem, para uma gama de temperaturas entre 80 e 120 °C, velocidades de ar entre 0,5 e 2 m/s e com espessuras do produto entre 20 e 60 mm. Durante o processo de secagem as condições foram monitorizadas em contínuo e verificou-se, mais uma vez, a inexistência do período de taxa de secagem constante, registando-se apenas o período de taxa de secagem decrescente, ainda que o produto contenha um elevado teor de humidade inicial. Segundo os autores, a cinética de secagem é influenciada pela velocidade, temperatura, humidade do ar de secagem e espessura do produto. O valor do coeficiente de difusividade efetiva estimado variou de $1,63 \cdot 10^{-10}$ a $3,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Dos doze modelos aplicados o modelo de Page foi o que melhor descreveu o comportamento da cinética de secagem de bagaço de cana-de-açúcar.

Akpinar *et al.* (2008) estudaram as características da cinética de secagem de pimenta verde, por convecção natural e forçada, ambas utilizando como fonte de energia a energia solar. Este estudo confirmou a ausência de um período de taxa de secagem constante verificando-se apenas o período decrescente. Os dados de secagem experimentais foram comparados treze modelos diferentes. De entre os modelos utilizados os que apresentaram maior concordância foram, mais uma vez, o modelo Logarítmico para a secagem forçada e o de Midilli e Kuck para a natural.

Na Tabela 3.5 resumem-se alguns dos estudos publicados sobre a utilização de modelos difusivos dos tipos empírico, teórico e semi-empírico para o processo de secagem convectiva a ar em pescado.

Tabela 3.5 – Estudos publicados sobre a secagem de pescado, incluindo o bacalhau salgado verde.

Autores	Ano	Produto	Modelos					
			Teórico	Semi-empíricos				
			Difusivo	Page	Henderson e Pabis	Logarítmico	Dois Termos Exponencial	Thompson
Park	1998, 2007	Tubarão (<i>Carcharhinus limbatus</i>)	$x^{1;a}$					
Mujaffar	2005, 2011	Tubarão (<i>Carcharhinus leucas</i>)	x^1		x^1			
Sankat	2006	Peixe-Gato			$x^{1;a}$			
Jain	2006, 2007	Camarão e carpa indiana (<i>Macrobrachium lamarrei</i> , <i>Oxygaster bacaila</i>)		x	x	x^2		
Bellagha	2007b	Sardinha (<i>Sardinella aurita</i>)					$x^{1;a}$	
García-Pérez	2005	Bacalhau (Noruega)	$x^{1;a}$					
Nguyen	2007, 2010	Bacalhau salgado (<i>Gadus morhua</i> L.)	$x^{1;a}$					
Boeri	2009 ^a , 2009b e 2010	Bacalhau salgado verde (<i>Gadus morhua</i>)	x	x^1				x^1

¹ Secagem artificial: O modelo com maior concordância; ² Secagem natural: O modelo com maior concordância.
^a Modelo único aplicado a dados de secagem artificial;

O estudo sobre a cinética de secagem de tubarão salgado (*Carcharhinus limbatus*), realizado por Park (2007, 1998) analisou os efeitos das condições experimentais de secagem e o encolhimento do produto, no cálculo do coeficiente de difusividade efetiva, recorrendo a soluções numéricas e analíticas da segunda Lei de Fick (Tabela 3.5). Para o efeito o autor testou três temperaturas diferentes 20; 30 e 40 °C para três humidades relativas diferentes 40; 30 e 40 % e duas velocidades 0,5 e 3 m/s do ar de secagem. No primeiro trabalho, os resultados obtidos com um, três, cinco e vinte termos do desenvolvimento do modelo difusivo em série de Fourier demonstram que a utilização de

cinco termos é a adequada para descrever o processo da cinética de secagem e estimar a difusividade efetiva. Em 2007 o autor comparou os coeficientes de difusividade estimados com os obtidos pelo método das diferenças finitas. Os valores da difusividade efetiva estimados, para este material não considerando o encolhimento, variaram entre $0,87 \cdot 10^{-10}$ e $1,61 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, mas se for considerado o encolhimento este coeficiente varia entre $0,72 \cdot 10^{-10}$ e $2,85 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ dependendo da temperatura e da velocidade do ar. A difusividade efetiva máxima foi alcançada a uma temperatura de 40°C para uma velocidade de $0,5 \text{ m/s}$ do ar de secagem. Os resultados obtidos também mostraram que a taxa de evaporação aumenta com a temperatura e com a velocidade do ar de secagem. O autor atribui a influência da velocidade do ar sobre a energia de ativação da água a um efeito de endurecimento que aumenta com a velocidade do ar. O autor salientou ainda que os valores de difusividade efetiva e de energia de ativação dependem da estrutura, teor de humidade e da temperatura da amostra.

Mujaffar *et al.* (2011, 2005) e Sankat *et al.* (2006), utilizaram filetes de tubarão e peixe-gato, com e sem sal, para investigar os efeitos da temperatura, da humidade relativa do ar e teor de água inicial da presença de sal e da espessura da amostra na cinética de secagem. Os filetes, com ou sem sal, contendo teores de água iniciais entre 10 e 60 %, foram sujeitos a um processo de secagem durante 72 h, a diferentes temperaturas entre 30 e 60°C , a uma humidade relativa variável entre 15 e 60 % e a uma velocidade do ar constante de $1,5 \text{ m/s}$, até se alcançar as condições de equilíbrio. A velocidade foi mantida constante uma vez que, segundo os autores, não afeta a cinética de secagem. Os coeficientes de difusividade e os parâmetros foram estimados aplicando a solução analítica da segunda Lei de Fick e os dados experimentais modelados usando o modelo de Henderson e Pabis. Mais uma vez, como o previsto, a cinética de secagem apresentou um declínio típico, em que a maior perda de humidade ocorreu durante a fase inicial. Os resultados mostram que os coeficientes de difusividade efetiva se situam entre os valores de $1,1 \cdot 10^{-10}$ e $8,6 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ dependendo da espécie utilizada, temperatura, espessura e presença ou não de sal na amostra. O aumento da temperatura além dos 60°C resultou no endurecimento dos filetes e na perda de qualidade do produto. No que respeita à modelação dos dados experimentais, o modelo utilizado mostrou uma concordância satisfatória com os dados experimentais.

Jain *et. al.* (2007, 2006) utilizou um processo de secagem natural, variando a temperatura entre 32,5 e 42,5 °C e a humidade relativa do ar entre 15 e 32 % utilizando camarão e para a carpa indiana (*Macrobrachium lamarrei*, *Oxygaster bacaila*). No primeiro trabalho (2006), os autores avaliaram a existência de diferenças significativas na taxa de calor por convecção e nos coeficientes de transferência de massa, de acordo com o tipo de peixe. Estas diferenças foram atribuídas principalmente à porosidade, tamanho, forma e teor de água inicial do produto. Em 2007, foi publicado um trabalho sobre a cinética de secagem destes produtos, com recurso à modelação aplicando os modelos semi-empíricos de Page, Henderson e Pabis e Logarítmico. Com base nos parâmetros estatísticos calculados, os resultados mais satisfatórios foram proporcionados pelo modelo Logarítmico. Ainda com base nos resultados obtidos, o coeficiente de difusividade efetiva estimado foi considerado constante com os valores médios de $1,11 \cdot 10^{-10}$ e $0,87 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ respetivamente para o camarão e para a carpa indiana. Tal como nos restantes trabalhos, a curva de secagem apenas apresentou o período de taxa de secagem decrescente.

Bellagha *et al.* (2007b) estudaram a cinética de secagem e a influência sobre a secagem do processo de salmoura de sardinha (*Sardinella aurita*), à temperatura de 40 °C, humidade relativa entre 13 e 15 % e velocidade do ar de secagem 1,5 m/s, durante um tempo máximo de 72 h. Trabalhos anteriores destes autores (BELLAGHA *et al.*, 2007a, 2002) mostram que estas condições experimentais são consideradas ótimas para a secagem de sardinha salgada. Como em outros trabalhos, os dados experimentais evidenciam a existência apenas do período de taxa de secagem decrescente. Os resultados sugerem que a cinética de secagem na primeira fase deste período é influenciada pelo método da salga e pelo teor de sal no produto. Este facto é explicado pelo facto de, durante a secagem, o movimento da água para a superfície do peixe ser acompanhado pela difusividade do sal no interior do músculo. Uma vez à superfície, a água evapora e permite a formação de uma crosta que é tanto mais espessa quanto maior for a quantidade de sal inicial. A elevada concentração de sal não permite a retenção de água livre, no peixe, passado o processo de secagem diretamente para o período de taxa decrescente. A simulação da cinética de secagem foi feita com base no modelo de Dois Termos Exponencial que se mostrou adequado para o efeito.

Em 2005, García-Pérez *et al.*, publicaram dois trabalhos sobre a secagem de bacalhau e os efeitos das condições experimentais na qualidade e propriedades deste produto. O bacalhau foi desfiado, prensado em forma de placas, congelado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e seco utilizando uma bomba de calor. Durante o processo de secagem foi avaliado o teor de água, a atividade de água e a cor do produto, em duas gamas de temperaturas, entre -5 e $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e entre 0 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ e velocidades do ar entre $1,5$ e $2,5\text{ m/s}$. Além disso, os autores procederam à determinação da capacidade de reidratação e a estudos de densidade do material. Os dados experimentais evidenciaram que o produto segue o comportamento de secagem habitual dos produtos biológicos com apenas um período da taxa de secagem decrescente. Os resultados mostraram que a variação do volume da amostra afeta a cinética de secagem, mas não tem qualquer influência na qualidade do produto. A cinética de secagem foi modelada com recurso ao modelo difusivo, a partir do qual se estimou o coeficiente de difusividade efetiva, para as temperaturas de 15 e $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, com valores de $2,18 \cdot 10^{-10}$ e $2,81 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$, respetivamente. Para temperaturas mais elevadas verificou-se um aumento da contração do volume do produto e a consequente diminuição na capacidade de reidratação.

Nos trabalhos de Nguyen *et al.*, em 2010 e 2007, foram analisados os efeitos de diferentes processos de salga de bacalhau (*Gadus morhua* L.) e sobre a secagem a temperatura constante de $19\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a velocidade do ar de secagem de 2 m/s . O tempo de secagem utilizado foi de cinco dias; nos primeiros dois a humidade relativa foi mantida a 60% e nos restantes a 55% . Além disso, foi também analisado o efeito do tratamento com fosfatos e proteínas no processo de salga e secagem. Os dados adquiridos evidenciam a existência de apenas um período de taxa de secagem decrescente em que o teor de água de todas as amostras diminuiu rapidamente numa fase inicial do processo de secagem, tal como se verificou em todos os outros trabalhos expostos. Durante os últimos três dias, as taxas de secagem de todas as amostras diminuíram progressivamente até se atingir o equilíbrio. Para simular e estimar a difusividade efetiva, estes autores aplicaram a solução da segunda Lei de Fick aos dados experimentais, considerando apenas um termo da série. Os valores dos coeficientes de difusividade obtidos situam-se entre $3,15 \cdot 10^{-10}$ e $4,31 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$ e estão em concordância com resultados estimados em outros trabalhos. Os resultados do referido estudo também clarificaram que a cinética de secagem

não é afetada pelos diferentes procedimentos de salga; contudo os fosfatos e proteínas administrados mostraram ter um efeito sobre a diminuição da movimentação/deslocação da água no interior das amostras, resultando numa diminuição da velocidade de secagem.

Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b) determinaram as curvas experimentais de secagem para o bacalhau salgado verde (*Gadus morhua*). As amostras de bacalhau foram secas a uma temperatura de 20 °C, humidades relativas de 60 e 70 % e velocidades do ar de secagem de 1,5 e 3 m/s, durante 72 h, até alcançarem a humidade de equilíbrio. As curvas experimentais evidenciam a ausência de um período de taxa de secagem constante, que contribui para legitimar a utilização de modelos de cinética de secagem do tipo exponencial com argumento negativo da função. Mais uma vez, constatou-se que no início da secagem, a remoção da humidade é mais pronunciada, diminuindo ao longo do tempo. O comportamento da cinética de secagem mostrou ser influenciada pela velocidade e pela humidade relativa do ar de secagem. Os modelos matemáticos semi-empíricos aplicados na simulação e ajuste aos dados experimentais foram os modelos de Page e Thompson. Os resultados mostram que comparando os dados experimentais e simulados estes modelos apresentam uma concordância adequada, descrevendo de forma satisfatória a perda de humidade do produto durante o processo de secagem de bacalhau salgado verde.

A metodologia experimental utilizada para a determinação da cinética de secagem não sofre variação considerável entre autores. A maior diferença encontrada nos estudos da cinética de secagem é o procedimento matemático aplicado aos resultados, o qual varia desde a escolha dos modelos matemáticos até à função objetivo do ajuste dos modelos. A problemática reside em estabelecer a teoria/modelo mais aplicável aos materiais biológicos em estudo, dentro da validade das hipóteses (NICOLETI, 2005). Assim a escolha do modelo vai depender do produto, da faixa de humidade que se pretende atingir e do grau de precisão com que se quer a modelação e simulação da cinética de secagem.

Analisando globalmente os resultados, nos trabalhos publicados, verifica-se que as curvas experimentais evidenciam que apenas ocorre período de taxa de secagem decrescente e que este comportamento pode ser simulado por modelos difusivos semi-empíricos, baseados em fenómenos de transferência de massa, desprezando o efeito de transferência de calor e a

redução do volume do produto. O efeito de encolhimento do material traduz-se numa alteração mínima do coeficiente de difusividade efetiva podendo ser, como ocorre na maioria dos casos, negligenciado. Estes modelos do tipo difusivo permitem a obtenção de soluções, analíticas ou numéricas, mais ou menos satisfatórias aplicando a solução da segunda Lei de Fick a dados experimentais. Os diferentes autores, para determinar o coeficiente de difusividade, consideram a solução analítica desta equação aplicando a série Fourier com três a cinco termos. Os resultados mostram também que a cinética da secagem e o coeficiente de difusividade são influenciados pelas características físico-químicas do material e pelas condições experimentais.

Capítulo 4

Metodologia

Neste capítulo apresentam-se os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento deste estudo. O presente trabalho foi executado tendo por base estudos experimentais da cinética de secagem de bacalhau salgado verde, em diferentes condições de secagem convectiva a ar, utilizando os dados cedidos por Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b) para a aplicação de modelo matemáticos teóricos e semi-empíricos na simulação deste processo.

Com base em dados experimentais de secagem e dados disponíveis na literatura aproximaram-se vários modelos às curvas de secagem obtidas experimentalmente, em várias condições de secagem, permitindo aliar a simplicidade dos modelos a uma precisão razoável na previsão do comportamento dos materiais e fornecer indicações úteis quanto às direções a seguir na escolha dos parâmetros de secagem que otimizem o processo (MUJAFFAR *et al.*, 2005). Comparam-se os resultados obtidos neste estudo com os obtidos por Boeri *et al.* (2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b), Dias (2008) e Carvalho (2007) sobre a secagem convectiva a ar de bacalhau salgado verde. Nestes trabalhos foram adquiridos valores de massa em contínuo e determinado os respetivos teores de água (razões de humidade), que posteriormente foram representados em curvas de cinética de secagem, utilizadas na simulação com diferentes modelos de secagem semi-empíricos, difusivos e empíricos.

4.1 Descrição dos dados e condições experimentais

Os dados experimentais utilizados neste trabalho resultam da realização de experiências de secagem de bacalhau salgado verde nas condições constantes da Tabela 4.1 realizadas por Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b). Assim de acordo com a referida tabela as amostras de bacalhau foram secas a uma temperatura constante de 20°C, a vários valores de humidade relativa do ar 55; 60 e 65 % e a velocidades do ar de 2 e 3 m/s até se alcançar a humidade de equilíbrio da água.

Tabela 4.1 – Condições experimentais para cada experiência
(extraído de: BOERI *et al.*, 2010, 2009a e 2009b).

Experiência	Temperatura do ar de secagem (°C)	Humidade relativa ar de secagem (%)	Teor de humidade inicial (%)	Velocidade do ar de secagem (m/s)	Teor de humidade de equilíbrio (%)
1	20	55	62	3	26
2	20	60	63	2	29
3	20	60	65	3	29
4	20	65	57	3	31

Os dados experimentais incluem os teores instantâneos de água, os teores de água inicial e final e a humidade de equilíbrio. A partir destes teores de água obtiveram-se os valores da razão de humidade – X^* (adimensional) para cada experiência conforme Equação (2.15).

Além dos parâmetros acima referidos, foram também calculados os respetivos coeficientes de difusividade efetiva, que foram posteriormente utilizados nos vários modelos aplicados. A determinação destes parâmetros, em diferentes condições experimentais, permitiu o ajuste a modelos difusivos do tipo semi-empíricos, teórico e empírico, além de possibilitar a comparação dos dados experimentais e os simulados.

Todos os dados e parâmetros foram calculados, processados e representados graficamente através do *software* de computação algébrica *Matlab*® 7.8.0 (R2009a). Este *software* é um ambiente de programação de alto nível possuindo características de aplicativo (facilidade para o usuário) e de linguagem de programação (flexibilidade) especialmente orientado

para resolver problemas para aplicações científicas e de engenharia. Estas soluções foram acompanhadas de uma visualização gráfica pois este *software* possui um conjunto de *Toolboxes* que permite resolver classes particulares de problemas com recurso a códigos simples e de implementação rápida e fácil (THE MATHWORKS INC., 2009).

O teor da humidade em base húmida (X_{bh}) em cada instante (t_n) foi calculado com base na Equação (2.15) que expressa a razão de humidade (X^*) adimensional. As curvas da razão de humidade e do teor de água em função do tempo representam a quantidade de humidade removida do produto durante o processo de secagem, ou seja, permitem visualizar o comportamento de extração de massa de água durante a secagem. Por sua vez as curvas de cinética de secagem expressas em função do tempo de acordo com a Equação (2.11) ou em função do teor de humidade (curva de Krischer) de acordo com a Equação (2.12) representam a taxa de secagem, ou seja, a velocidade a que a humidade é retirada à superfície do produto.

4.2 Desenvolvimento matemático do modelo de difusão de massa pelo método analítico

No desenvolvimento matemático, aplicado neste estudo, considera-se a geometria de uma placa plana infinita de espessura l conforme detalhado no Anexo A.1, onde l representa o comprimento característico do produto ou a espessura, conforme representado na Figura 4.1. O procedimento utilizado para resolver a equação diferencial parcial para a difusão é o método analítico recorrendo à aplicação do método exato e à técnica da separação de variáveis, considerando como força condutora o gradiente de concentração de humidade.

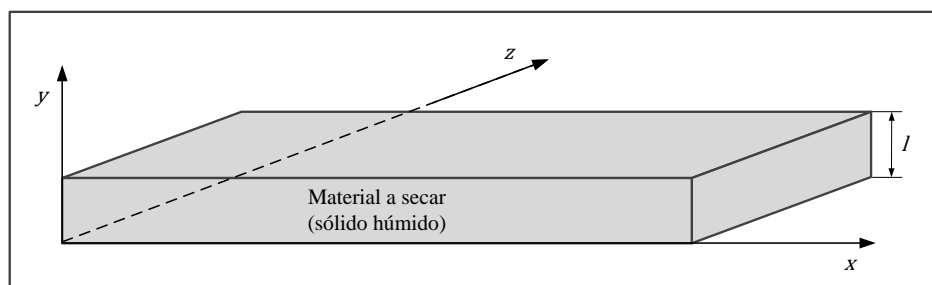


Figura 4.1 – Esquema representativo de uma placa plana em eixos ortonormados.

Num sistema tridimensional de coordenadas ortonormadas ($x; y; z$) a equação de difusão de acordo com a segunda Lei de Fick é expressa pela equação:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (3.8)$$

Considerando que a forma geométrica do produto é uma placa plana infinita, onde a transferência de humidade durante a secagem, em leito fixo, é predominantemente unidirecional e que a difusividade efetiva é constante, a equação anterior:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \right) \quad (3.10)$$

Desprezando a redução de volume do material e a resistência externa à transferência de massa e considerando ainda que na interface ar-produto a humidade é constante e igual à humidade de equilíbrio, as condições iniciais e de fronteira para a humidade podem ser expressas pelas seguintes Equações (4.1), (4.2) e (4.3) (CRANK, 1975):

$$X(y; t)|_{t=0} = X(y; 0) = X_0, \quad 0 < y < l \wedge t = 0 \quad (4.1)$$

onde X_0 é o teor de humidade inicial no interior do sólido,

$$X(y; t)|_{y=l} = X(l; t) = X_e, \quad y = l \wedge t > 0 \quad (4.2)$$

onde X_e é o conteúdo de humidade constante em à superfície também designado como conteúdo de humidade de equilíbrio,

$$\left. \frac{\partial X(y; t)}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{\partial X(0; t)}{\partial y} = 0 \text{ em } y = 0 \wedge t > 0 \quad (4.3)$$

para uma condição de conteúdo de humidade máxima no centro do produto.

No entanto para os estudos de secagem, a determinação do teor de água ao longo do eixo y é complexo; pelo que se trabalha com o valor médio de teor de água, definindo-se assim a média volumétrica de $\bar{X}(y)$ conforme Equação (4.4) e (4.5):

$$\bar{X}(y) = \frac{\int_0^l X(y; t) \partial y}{\int_0^l l \partial y} \quad (4.4)$$

$$\Leftrightarrow \bar{X}(y) = \frac{1}{l} \int_0^l X(y; t) \partial y \quad (4.5)$$

Com base nestas considerações para a secagem num sistema de coordenadas ortonormadas, com direção unidirecional, de uma placa plana infinita de espessura l , considerando que não existe redução de volume, a média da solução analítica da Equação (3.10) é dada pela Equação (4.6) e que se encontra deduzida no Anexo A.1 (CRANK, 1975):

$$X^* = \frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2} \right]} \quad (4.6)$$

Por conseguinte, a distribuição em estado transiente do teor médio de água da placa previamente descrita é dada pela Equação (4.7):

$$\bar{X} = X_e + (X_0 - X_e) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2} \right]} \quad (4.7)$$

O número de termos normalmente utilizados para a solução aproximada da equação de Fick é entre três e cinco. A partir do quinto termo a variação não é significativa (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; PARK, 2008; PARK *et al.*, 2007, 1998; AMENDOLA *et al.*, 2007; GHAZANFARI *et al.*, 2006 e CRANK, 1975).

4.3 Cálculo da difusividade efetiva

O coeficiente de difusividade avalia a progressão de água no interior do produto até à sua superfície. Devido à complexidade de fenómenos que intervêm no processo de secagem de produtos biológicos, inúmeros autores optam por calculá-lo diretamente a partir das curvas de secagem (PARK *et al.*, 2007, 1998; ROCA, *et al.*, 2005; ZOGZAS, 1994 e CRANK, 1975). Apesar do coeficiente de difusividade poder ser determinado por diferentes métodos, neste estudo ele é estimado analiticamente por ajuste dos dados experimentais às curvas teóricas de secagem. Neste caso, este coeficiente, por considerar os efeitos de diferentes fenómenos, designa-se por coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}).

As estimativas dos coeficientes de difusividade efetiva foram efetuados por uma função estatística auxiliar, que utiliza a solução analítica da Equação (4.6) do modelo difusivo com cinco termos, considerando que não existe contração do produto, para uma geometria de uma placa plana com uma espessura definida. Tendo em conta as condições iniciais e as de fronteira obtêm-se assim o coeficiente de difusividade efetiva que foi considerado constante ao longo de todo o processo (CRANK, 1975). Para este efeito foi desenvolvido um procedimento, em *Matlab*[®], para o ajuste dos dados experimentais a uma regressão não linear, aplicando a função *lsqnonlin*. Esta função resolve problemas de ajustamento de dados a curvas e tem por base a otimização pelo método dos mínimos quadrados entre os dados experimentais e resultados extraídos pelo modelo através da manipulação dos parâmetros do modelo, determinando um valor estimado do coeficiente de difusividade efetiva, para cada uma das condições experimentais (THE MATHWORKS INC., 2009; EFREMOV *et al.*, 2008; AMENDOLA *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2007, 1998 e NGUYEN *et al.*, 2006).

4.4 Cálculo do teor local de água no interior do produto

Com base nos coeficientes de difusividade efetiva determinados e assumindo-os como constantes ao longo de cada experiência, para o caso genérico em que a secagem ocorre apenas de um lado da amostra do produto, para a geometria de uma placa plana infinita, foi estimado o teor local de água no interior da amostra utilizando-se o modelo baseado na solução da equação analítica (4.6). Esta equação é uma série de cinco termos, pois tal como

já foi referido a partir do quinto termo a aproximação deixa de ser significativa (PARK *et al.*, 2007 e 1998; AMENDOLA *et al.*, 2007 e GHAZANFARI *et al.*, 2006).

A partir da Expressão (4.6) em que o perfil interno da humidade satisfaz as condições iniciais e de fronteira, consideradas nas Equações (4.1), (4.2) e (4.3) simulou-se, a variação do teor local da água no interior do produto recorrendo ao *software Matlab*® 7.8.0 (R2009a) e seus comandos específicos.

4.5 Simulação e ajuste dos modelos com base nos dados experimentais

Nesta parte do estudo têm-se como objetivo a modelação matemática das curvas secagem convectiva e a sua simulação, de modo a determinar qual o modelo que melhor estima o processo de secagem do bacalhau salgado verde. Para o efeito são estimados parâmetros estatísticos para a avaliação do ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais. O que possibilita identificar os casos de sucesso na utilização de modelos difusivos do tipo semi-empírico.

Depois da simulação computacional, as aproximações aos modelos matemáticos foram validadas com base na variância e nos valores de correlação de Pearson para cada um dos modelos escolhidos. Com base nestas validações foi possível escolher o modelo que mais se aproxima da caracterização da cinética de secagem deste produto e nas condições experimentais testadas, de modo a obter uma ferramenta de natureza preditiva que antecipe o comportamento do pescado, em ambiente industrial e que contribua para a otimização do processo de secagem e para a definição de parâmetros de controlo adequados.

4.5.1 Estimação dos parâmetros de aproximação aos modelos aplicados

Com base na pesquisa bibliográfica foram identificados e selecionados os modelos matemáticos mais utilizados na simulação de processos de secagem em produtos biológicos. Os modelos escolhidos e respetivas expressões matemáticas com os parâmetros de cada modelo encontram-se na Tabela 3.3.

Os parâmetros de cada modelo foram estimados pelo ajuste dos modelos matemáticos aos dados experimentais, fazendo-se uso de regressão não-linear, através da função *lsqnonlin* do *Matlab*® (THE MATHWOTKS INC., 2009; HAHN *et al.*, 2009), pelo método dos mínimos quadrados de acordo com a função (4.8). Para cada modelo de secagem escolhido a função f procura os valores que otimizam os parâmetros das expressões dos modelos de modo que se obtenha um desvio padrão corrigido (variância corrigida) mínimo.

$$f = \sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^* - X_{sim;i}^*)^2 \quad (4.8)$$

Após simulação computacional procedeu-se à representação gráfica da cinética de secagem comparando as curvas de secagem experimentais e as curvas teóricas para os vários modelos matemáticos do tipo semi-empírico.

4.5.2 Análise estatística dos ajustes aos modelos

Os critérios de análises estatísticas utilizados para a escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foram os parâmetros:

- i) coeficiente de correlação linear (r) que estabelece a força de relação entre as variáveis;
- ii) o coeficiente de determinação de Pearson (r^2) que estabelece a proporção de variância explicada pelo modelo; e
- iii) o desvio padrão corrigido (s_c) que indica a dispersão observada pelos resultados em torno da média.

Estes parâmetros permitem avaliar estatisticamente o ajuste de modelos matemáticos aos dados experimentais e são calculados com base nas seguintes Equações (4.9), (4.10) e (4.11) (PECK *et al.*, 2009):

$$r = \left[1 - \frac{N \sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^* - X_{sim;i}^*)^2}{N \sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^*)^2 - (\sum_{i=1}^N X_{exp;i}^*)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.9)$$

$$r^2 = \left[1 - \frac{N \sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^* - X_{sim;i}^*)^2}{N \sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^*)^2 - (\sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^*))^2} \right] \quad (4.10)$$

$$s_c = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^* - X_{sim;i}^*)^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N (X_{exp;i}^* - X_{sim;i}^*))^2}{N}}{N - n} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.11)$$

onde N é o número total de observações, $X_{exp;i}^*$ é a i -ésima observação e $X_{sim;i}^*$ é o valor simulado pelo modelo correspondente à i -ésima observação e n é o número de observações. Os melhores ajustes são os que apresentam maior coeficiente de correlação de Pearson linear e uma maior magnitude do coeficiente de determinação que deverá estar próximo da unidade, além disso considerou-se também como parâmetros de ajuste o menor desvio padrão.

Capítulo 5

Resultados da Simulação e Ajuste dos Modelos Matemáticos

Neste capítulo são apresentados os resultados da aplicação de modelos matemáticos e simulação computacional aos dados experimentais da cinética de secagem, com o objetivo de simular as curvas características de secagem nas diversas situações dos ensaios, analisando a influência das condições experimentais nos parâmetros dos modelos e deste modo a identificar qual o modelo que melhor se ajusta ao processo de secagem do bacalhau salgado verde.

Numa primeira fase é efetuada uma avaliação das curvas de secagem experimentais utilizadas para a simulação dos diversos modelos e representada graficamente a relação entre o teor de humidade em base húmida e seca. Com base nos dados experimentais apresentam-se ainda, os valores estimados para as taxas de secagem e os parâmetros de cada um dos modelos estudados, bem como os coeficientes de difusividade efetiva e a progressão do teor local de água no interior da amostra. Assim, utilizando estes valores e simulando o processo de secagem obtiveram-se um conjunto de parâmetros e gráficos que otimizam as curvas de secagem mediante a variação da humidade relativa e velocidade do ar de secagem.

Na segunda fase expõem-se os gráficos resultantes da simulação computacional, recorrendo à modelação matemática com vários modelos de secagem. A aplicabilidade de cada modelo é determinada pela comparação com os valores obtidos nas experiências realizadas por Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b), com base numa análise estatística que permite estabelecer qual o modelo que melhor descreve o processo de secagem nas diversas condições consideradas, corroborando os ajustes dos modelos que descrevem a cinética do processo de secagem do bacalhau salgado verde. Também serão consideradas como critério auxiliar para a avaliação dos modelos as respetivas retas de precisão, construídas a partir dos valores de razão de humidade (X^*) estimados em função dos

valores observados experimentalmente. Os gráficos apresentam o teor de água adimensional (razão de humidade) com o intuito de suprimir as diferenças, devido às diferentes humidades iniciais e assim possibilitar a sua posterior utilização em vários modelos matemáticos.

5.1 Resultados experimentais e curvas de secagem

Tal como foi previamente referido existe uma relação entre o teor de humidade em base húmida e seca, esta relação encontra-se descrita em trabalhos realizados por outros autores com bacalhau (PETERS, 1975 e 1968). De acordo com os resultados obtidos experimentalmente esta relação apresenta-se na Figura 5.1.

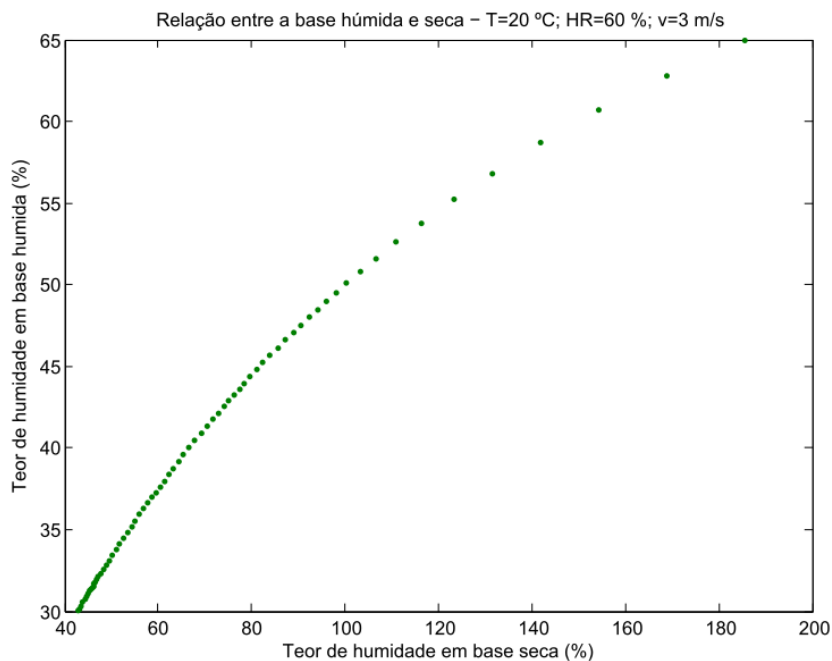


Figura 5.1 – Relação entre o teor de humidade em base húmida e seca.

A importância desta relação está relacionada com a interpretação da quantidade de humidade extraída do produto, calculada em base húmida ou seca, pois esta não corresponde à mesma quantidade de humidade. Assim, em base húmida, conforme diminui a massa de humidade na amostra também diminui a massa total da amostra (matéria seca + água). Como se pode verificar pela Figura 5.1, a um decréscimo de humidade de 35 %, em base húmida corresponde a uma redução de 160 % em base seca.

5.1.1 Avaliação das Curvas de secagem

Como indicam os dados experimentais cedidos por Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b) e tal como foi previamente referido por inúmeros autores, o período de taxa de secagem constante não ocorre na maioria dos materiais biológicos pois a quantidade de humidade livre no produto é baixa e a movimentação da humidade do interior até à superfície não acompanha a perda por evaporação. Assim, o processo de secagem ocorre apenas com um período de secagem decrescente sendo esta controlada pela difusividade interna do líquido até a superfície onde acontece a evaporação (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010; DIAS 2008; GOYAL, 2008; CARVALHO 2007; BELLAGHA *et al.*, 2007b e MUJAFFAR *et al.*, 2005). Este facto legitima a utilização de modelos de cinética de secagem do tipo exponencial ou logarítmico com argumento negativo da função.

No período de taxa de secagem decrescente evidenciam-se as duas *Fases III e IV* (Figura 2.15 – a e c; Figura 5.16 – 5.23). Na *Fase III* a taxa de secagem é elevada até à remoção completa da humidade que se encontra livre à superfície do produto. Na *Fase IV* a taxa de secagem vai diminuindo à medida que aumenta a dificuldade de progressão da humidade do interior até à superfície, onde se irá até se atingir o equilíbrio entre a humidade do produto e do ar (NGUYEN *et al.*, 2010). Para o bacalhau salgado verde o limite entre o primeiro e segundo período da taxa de secagem decrescente, verificou-se para um período de tempo de secagem compreendido entre 9 a 19 horas, quando o produto atingiu a faixa de humidade em base húmida entre 55 e 45 %. Este e outros fatores, de acordo com alguns autores, a secagem também são influenciados pelo “efeito de película” e pela concentração de cloreto de sódio a qual se eleva à medida que a secagem evolui, fixando mais fortemente a água (NGUYEN *et al.*, 2010, 2007; ONUAA, 2007; GALLART-JORNET *et al.*, 2007 e BARAT *et al.*, 2005). Outros fatores como a teor de água inicial do produto, o teor de gordura, área de exposição ao calor e a forma geométrica da amostra, afetam a cinética de secagem do bacalhau salgado verde (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010, 2007; DIAS, 2008; CARVALHO, 2007; ONUAA, 2007; BELLAGHA *et al.*, 2007b e JAIN, 2006).

Além das condições experimentais habitualmente descritas como intervenientes no processo de secagem, espessura do produto e a temperatura do ar, os resultados sugerem também uma influência, ainda que menor, da humidade relativa e da velocidade do ar no processo de secagem (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010, 2007; DIAS, 2008; CARVALHO, 2007 e GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005). De acordo com os resultados experimentais a maior capacidade de remoção de água foi obtida à humidade relativa de 60 % e velocidade de 3 m/s do ar de secagem.

5.1.2 Parâmetros dos modelos matemáticos

Conforme abordado no capítulo 3, foram no total avaliados quinze modelos de secagem, treze semi-empíricos (Tabela 3.3), um empírico (Equação 3.2) e um teórico (Equação 4.6). Estes modelos contêm sempre parâmetros que variam de modelo para modelo e que são ajustados aos valores experimentais por estimação. Os quinze modelos apresentam um número de parâmetros diferente: um modelo possui apenas um parâmetro (Lewis ou Newton); seis são ajustados com base em dois parâmetros (Page; Page Modificado; Henderson e Pabis; Exponencial de Dois Termos; Fick Simplificado e Thompson); três com três parâmetros (Logarítmico; Difusão por Aproximação e Verna); dois de quatro parâmetros (Dois Termos e Midilli e Kuck), e; um com seis parâmetros (Henderson e Pabis Modificado). O modelo empírico estudado é constituído por três parâmetros (Wang e Singh). Para o modelo teórico (modelo de Fick) são considerados quatro parâmetros sendo este o único que tem em conta o coeficiente de difusividade efetiva (Tabela 5.2). Todos os modelos são dependentes da variável tempo de secagem (t) e existem apenas dois modelos que consideram a espessura da amostra (l) – (Fick Simplificado e o modelo teórico de Fick). Para cada modelo e para as condições experimentais testadas (Tabela 4.1) foram estimados os parâmetros para os respetivos modelos. Os coeficientes k ; k_0 e k_1 são parâmetros que dependem do período e processo de secagem. Os coeficientes referentes às constantes a ; b ; c ; g ; h e n são constantes de ajuste e dependem do tipo de material.

Os parâmetros para os modelos, em cada experiência, encontram-se na Tabela 5.1 e foram otimizados por análise de regressão não-linear a partir de dados experimentais. Com a otimização destes parâmetros pretende-se uma melhor aproximação da simulação

computacional dos modelos à situação prática e assim uma maior exatidão nas simulações. A especificação destes parâmetros experimentais, possibilita resolver cada uma das equações do modelo matemático adotado de modo a permitir a comparação entre os resultados experimentais e/ou otimizar o comportamento de um determinado produto durante a secagem. O número de parâmetros contido em cada modelo está relacionado com a precisão de concordância entre as simulações e as curvas experimentais, retratando a complexidade do fenómeno em estudo. No entanto, esta afirmação não é linear pois o número de parâmetros nem sempre está associado a uma maior concordância do modelo. Consequentemente, são válidas somente no domínio da investigação experimental, na qual foram estabelecidas. O aumento do número de termos da expressão matemática do modelo aumenta a complexidade da análise e esperando-se uma maior ajuste (PARK, 2008; AMENDOLA *et al.*, 2007).

Com base nestes parâmetros otimizados e para cada equação foram traçados os respetivos gráficos das curvas de secagem, com o intuito de avaliar qual o modelo de secagem que melhor permita prever e analisar o comportamento do bacalhau salgado verde.

Tabela 5.1 – Parâmetros otimizados para os modelos de secagem semi-empíricos e empíricos.

N.º	Modelo Matemático	Condições experimentais			Parâmetros dos modelos								
		T (°C)	HR (%)	v (m/s)	(1/s)			(adimensional)					
					k	k_0	k_1	a	b	c	g	h	n
1	Lewis ou Newton: $X^* = \exp(-kt)$	20	55	3	0,0282	-	-	-	-	-	-	-	-
		20	60	2	0,0297	-	-	-	-	-	-	-	-
		20	60	3	0,0379	-	-	-	-	-	-	-	-
		20	65	3	0,0297	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Page: $X^* = \exp(-kt^n)$	20	55	3	0,0448	-	-	-	-	-	-	-	0,8699
		20	60	2	0,0216	-	-	-	-	-	-	-	1,0904
		20	60	3	0,0507	-	-	-	-	-	-	-	0,9153
		20	65	3	0,0173	-	-	-	-	-	-	-	1,1515
3	Page Modificado: $X^* = \exp(-Kt)^n$	20	55	3	0,0282	-	-	-	-	-	-	-	0,8699
		20	60	2	0,0297	-	-	-	-	-	-	-	1,0904
		20	60	3	0,0385	-	-	-	-	-	-	-	0,9153
		20	65	3	0,0295	-	-	-	-	-	-	-	1,1515
4	Henderson e Pabis: $X^* = a \exp(-kt)$	20	55	3	0,0265	-	-	0,9515	-	-	-	-	-
		20	60	2	0,0310	-	-	1,0387	-	-	-	-	-
		20	60	3	0,0357	-	-	0,9470	-	-	-	-	-
		20	65	3	0,0315	-	-	1,0560	-	-	-	-	-
5	Logarítmico: $X^* = a \exp(-kt) + c$	20	55	3	0,0336	-	-	0,8960	-	0,0892	-	-	-
		20	60	2	0,0265	-	-	1,0888	-	-0,0727	-	-	-
		20	60	3	0,0297	-	-	0,9898	-	-0,0706	-	-	-
		20	65	3	0,0217	-	-	1,2004	-	-0,1936	-	-	-
6	Dois Termos: $X^* = a \exp(-k_0t) + b \exp(-k_1t)$	20	55	3	-	15,2884	0,0265	-2,8907	0,9515	-	-	-	-
		20	60	2	-	0,0401	0,0444	4,0497	-3,0326	-	-	-	-
		20	60	3	-	0,0340	0,5228	0,9009	0,2390	-	-	-	-
		20	65	3	-	0,0414	0,0423	15,7478	-14,7318	-	-	-	-
7	Dois Termos Exponencial: $X^* = a \exp(-kt) + (1-a) \exp(-kat)$	20	55	3	0,0855	-	-	0,2482	-	-	-	-	-
		20	60	2	6,1145	-	-	0,0048	-	-	-	-	-
		20	60	3	0,3652	-	-	0,0936	-	-	-	-	-
		20	65	3	6,7226	-	-	0,0044	-	-	-	-	-

Continua na página seguinte...

Tabela 5.1 – Parâmetros otimizados para os modelos de secagem semi-empíricos e empíricos.

... continuação da página anterior

N.º	Modelo Matemático	Condições experimentais			Parâmetros dos modelos								
		$T (^{\circ}C)$	$HR (\%)$	$v (m/s)$	$(1/s)$			$(adimensional)$					
					k	k_0	k_1	a	b	c	g	h	n
8	Difusão por Aproximação: $X^* = a \exp(-kt) + (1 - a)\exp(-kbt)$	20	55	3	0,1060	-	-	0,1797	0,2160	-	-	-	-
		20	60	2	0,0374	-	-	-2,6147	0,9373	-	-	-	-
		20	60	3	0,3265	-	-	0,0920	0,1051	-	-	-	-
		20	65	3	0,0499	-	-	-1,1789	0,7763	-	-	-	-
9	Henderson e Pabis Modificado: $X^* = a \exp(-kt) + b \exp(-gt) + c \exp(-ht)$	20	55	3	0,0252	-	-	0,9115	-1,6548	1,0158	1,5490	0,8363	-
		20	60	2	0,0311	-	-	1,0409	-0,0306	-0,0306	1,5274	1,5274	-
		20	60	3	0,0344	-	-	0,9097	0,3319	-0,0726	0,6515	0,8195	-
		20	65	3	0,0318	-	-	1,0638	-0,0151	-0,0345	0,8297	0,8460	-
10	Verna $X^* = a \exp(-kt) + (1 - a)\exp(-gt)$	20	55	3	0,0229	-	-	0,8209	-	-	0,1063	-	-
		20	60	2	0,0402	-	-	2,7576	-	-	0,0485	-	-
		20	60	3	0,0343	-	-	0,9083	-	-	0,3252	-	-
		20	65	3	0,0457	-	-	6,4556	-	-	0,0500	-	-
11	Midilli e Kuck $X^* = a \exp(-kt^n) + bt$	20	55	3	-0,2519	-	-	0,7852	-0,0101	-	-	-	-
		20	60	2	-0,1880	-	-	0,8385	-0,0119	-	-	-	-
		20	60	3	-0,3313	-	-	0,7259	-0,0110	-	-	-	-
		20	65	3	-0,1646	-	-	0,8588	-0,0125	-	-	-	-
12	Fick Simplificado $X^* = a \exp\left(\frac{-ct}{l^2}\right)$	20	55	3	-	-	-	0,9516	-	0,0000	-	-	-
		20	60	2	-	-	-	1,0386	-	0,0000	-	-	-
		20	60	3	-	-	-	0,9470	-	0,0000	-	-	-
		20	65	3	-	-	-	1,0559	-	0,0000	-	-	-
13	Thompson $X^* = \exp\left[-a\left(\frac{(a^2 + 4bt)}{2b}\right)^{1/2}\right]$	20	55	3	-	-	-	0,5376	10,804	-	-	-	-
		20	60	2	-	-	-	0,5315	9,7548	-	-	-	-
		20	60	3	-	-	-	0,6324	9,2217	-	-	-	-
		20	65	3	-	-	-	0,5430	10,186	-	-	-	-
14	Wang e Singh (Modelo Empírico) $X^* = 1 + at + b t^2$	20	55	3	-	-	-	-0,0251	0,0002	-	-	-	-
		20	60	2	-	-	-	-0,0241	0,0002	-	-	-	-
		20	60	3	-	-	-	-0,0292	0,0002	-	-	-	-
		20	65	3	-	-	-	-0,0230	0,0001	-	-	-	-

Os valores estimados para os diferentes parâmetros, apesar das quatro condições distintas de secagem, encontram-se dentro da mesma ordem de grandeza. No entanto, existem exceções, como por exemplo no modelo de Dois Termos (6), Dois Termos Exponencial (7) e Difusão por aproximação (8) em que os parâmetros estimados, em alguns casos, estão várias ordens de grandeza acima dos restantes valores. Apesar dos modelos apresentarem uma boa aproximação ao fenómeno de secagem, a utilização prática é limitada uma vez que a validade dos modelos só pode ser assegurada para as condições experimentais de cada experiência (FORTES *et al.*, 1981; BROOKER *et al.*, 1992 e JÚNIOR *et al.*, 1999).

5.1.3 Simulação computacional da cinética de secagem

Conforme apresentado no capítulo 3, os modelos matemáticos escolhidos para este estudo são de natureza difusiva semi-empírica e de utilização frequente na modelação de processos de secagem, em produtos biológicos (AKPINAR *et al.*, 2008; VIJAYARAJ *et al.*, 2007). Estes modelos oferecem ajustes entre os valores teóricos e os experimentais, embora não considerem toda a complexidade do fenómeno de secagem.

Na representação das curvas da razão de humidade em função do tempo utilizaram-se os dados obtidos de cada experiência (razão de humidade), bem como, a temperatura, humidade relativa, a velocidade do ar de secagem e os parâmetros estimados para cada um dos modelos. Assim, foram traçados treze gráficos em que, em cada um, estão representados os dados experimentais, os valores esperados pela simulação feita pelo modelo semi-empírico em estudo (Figuras 5.2 – 5.5). Além disso foram representados, para cada uma das quatro situações experimentais de secagem, os valores simulados pelo modelo teórico e um modelo empírico. Em cada simulação comparou-se o ajuste da curva-modelo aos dados experimentais e as curvas resultantes (Figuras 5.6 – 5.10).

A Figura 5.2 ilustra as simulações, para todos os modelos semi-empíricos estudados, efetuadas de acordo com os dados da experiência 1 (Tabela 4.1) à temperatura de 20 °C, à humidade relativa de 55 % e a uma velocidade de 3 m/s do ar de secagem.

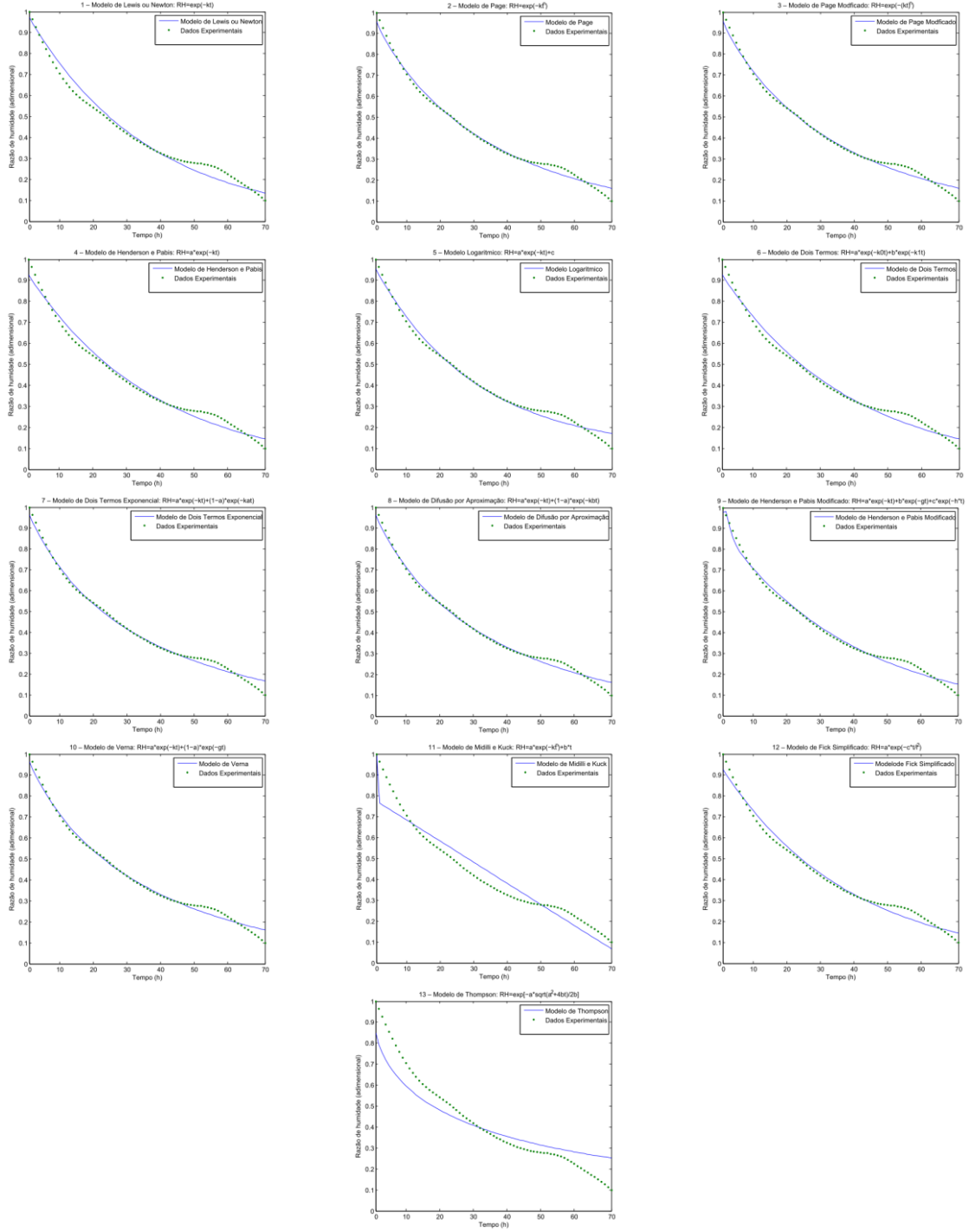


Figura 5.2 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ °C}$; $HR = 55\%$ e $v = 3\text{ m/s}$.

Na Figura 5.2 estão representadas as simulações efetuadas de acordo com os dados da experiência 2 à temperatura de 20 °C, à humidade relativa de 60 % e a uma velocidade de 2 m/s do ar de secagem.

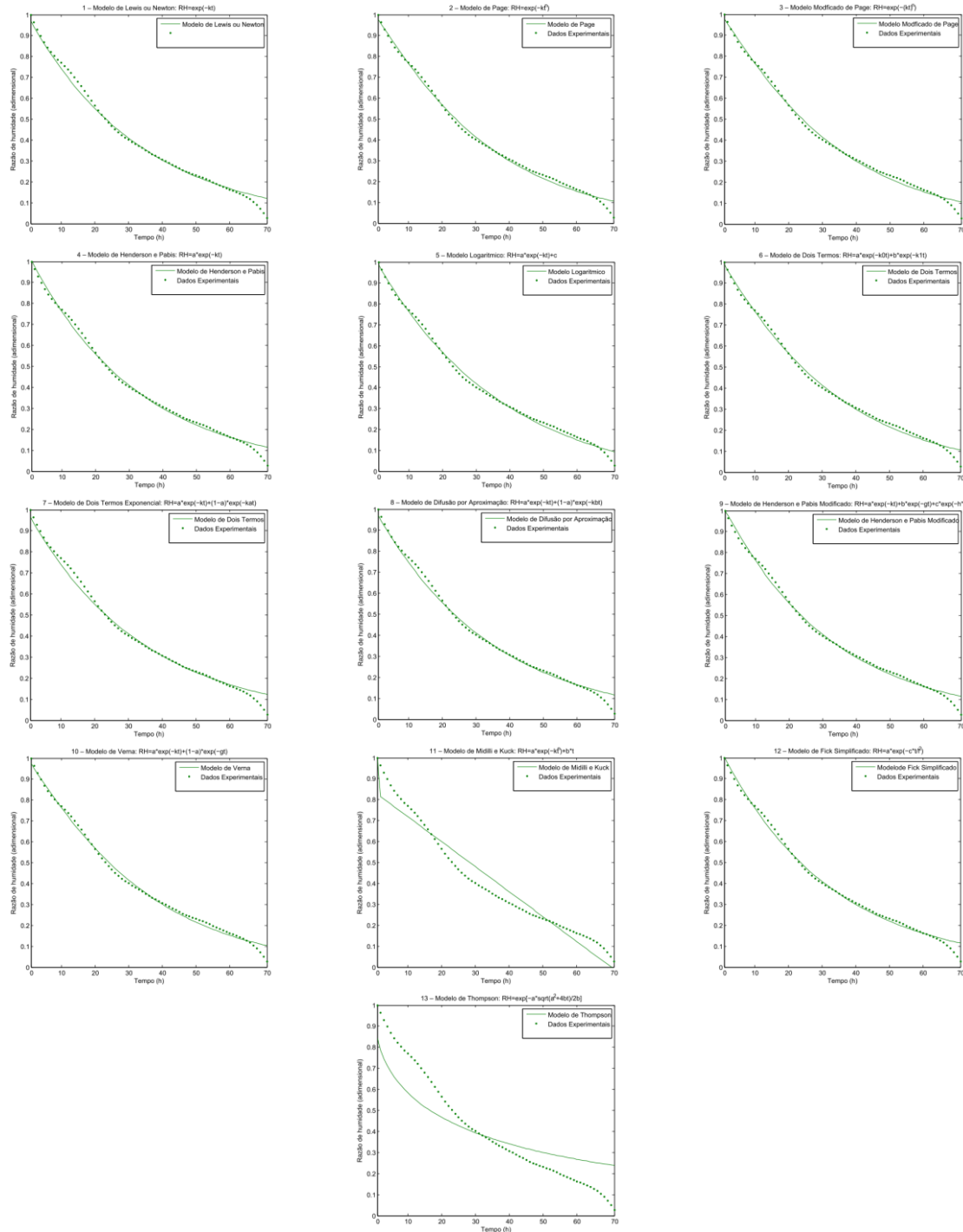


Figura 5.3 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ °C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$.

Na Figura 5.2 são exibidas as simulações efetuadas de acordo com os dados da experiência 3 à temperatura de 20 °C, à humidade relativa de 60 % e a uma velocidade de 3 m/s do ar de secagem.

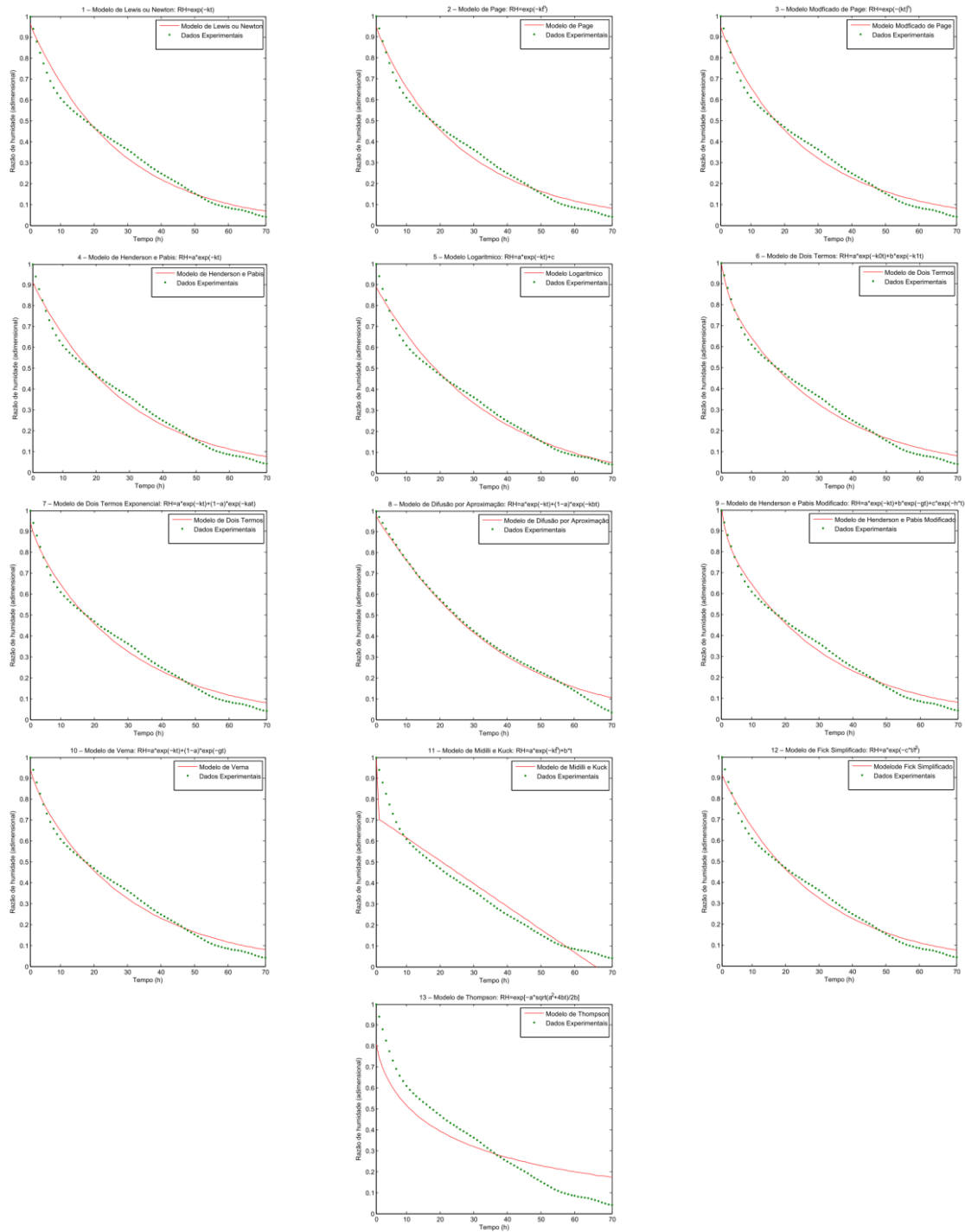


Figura 5.4 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ °C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$.

Na Figura 5.2 estão expostas as simulações efetuadas de acordo com os dados da experiência 4 à temperatura de 20 °C, à humidade relativa de 65 % e a uma velocidade de 3 m/s do ar de secagem.

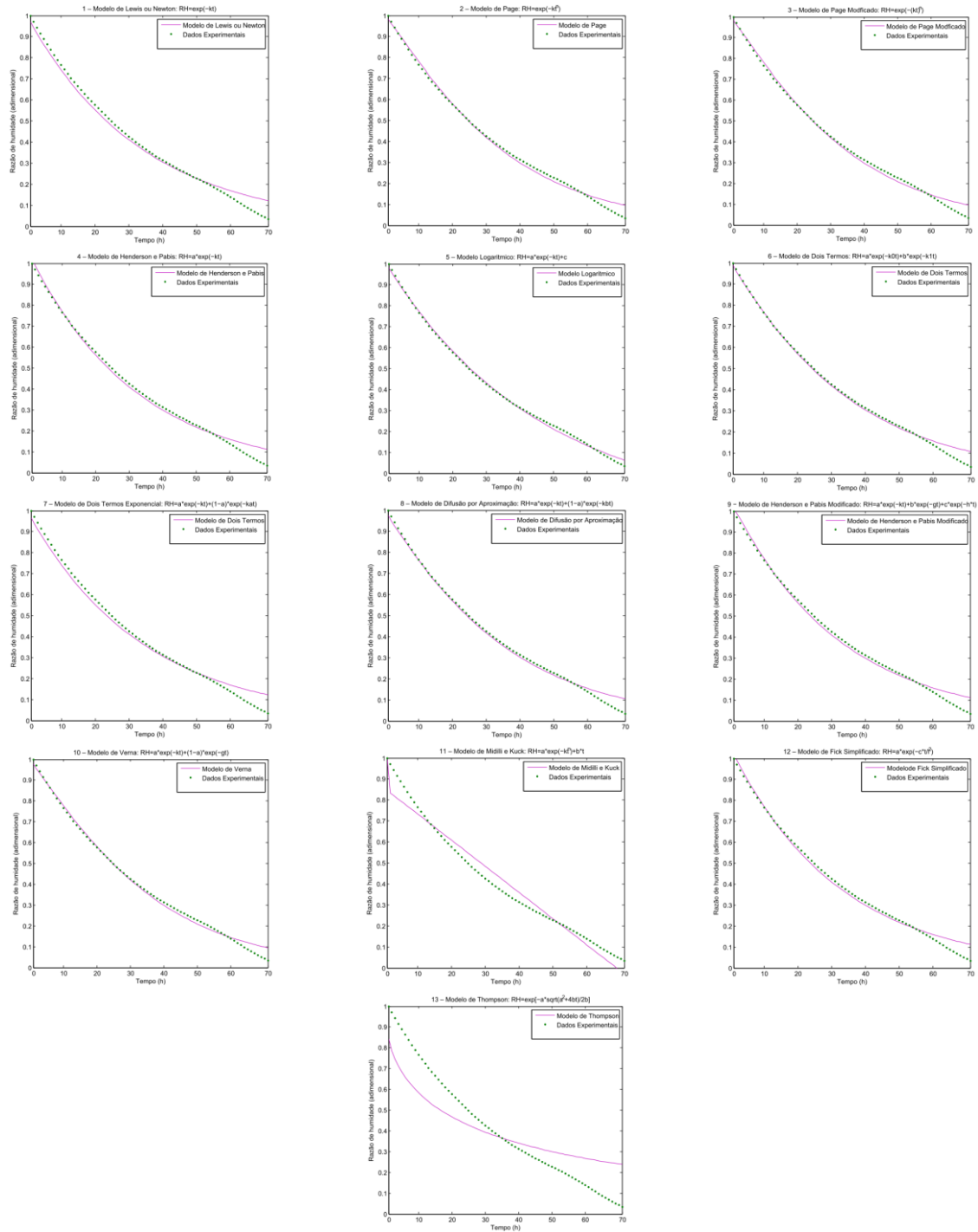


Figura 5.5 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e dos modelos semi-empíricos simulados: $T = 20\text{ °C}$; $HR = 65\%$ e $v = 3\text{ m/s}$.

As Figuras 5.6 – 5.10 ilustram as simulações, para os modelos empírico e teórico, efetuadas de acordo com os dados para cada uma das experiências.

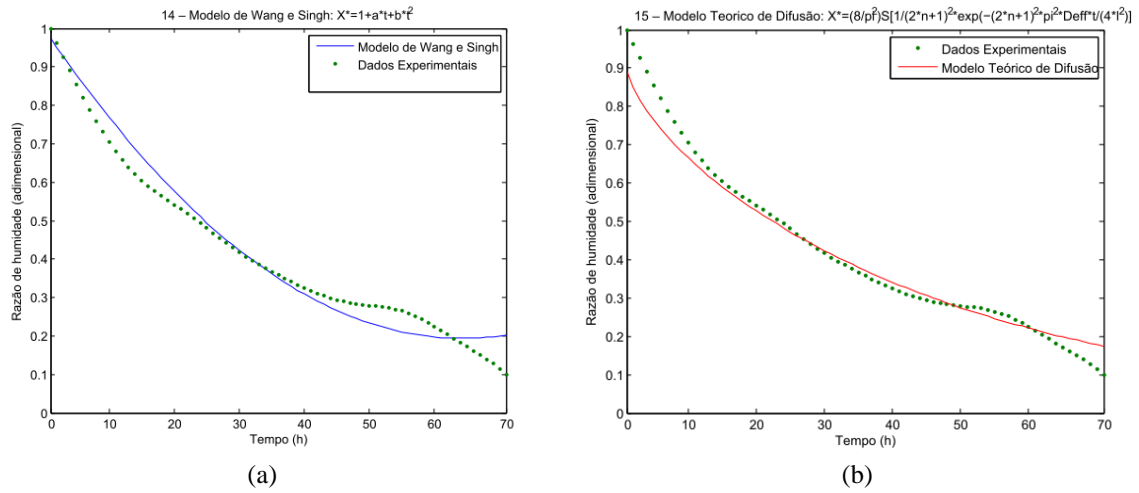


Figura 5.6 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e teórico (b) simulados para a experiência 1: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55\%$ e $v = 3\text{ m/s}$.

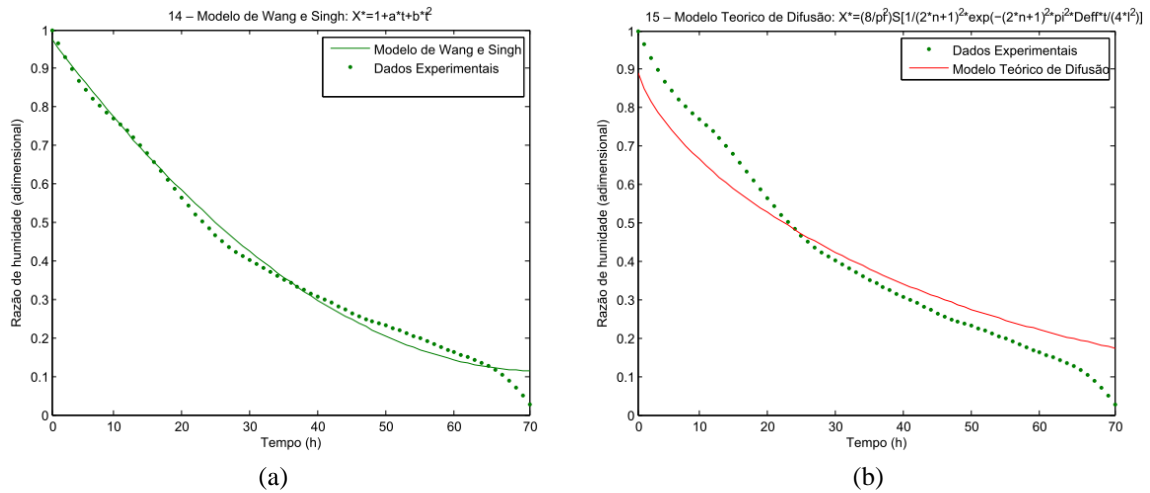


Figura 5.7 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e teórico (b) simulados para a experiência 2: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$.

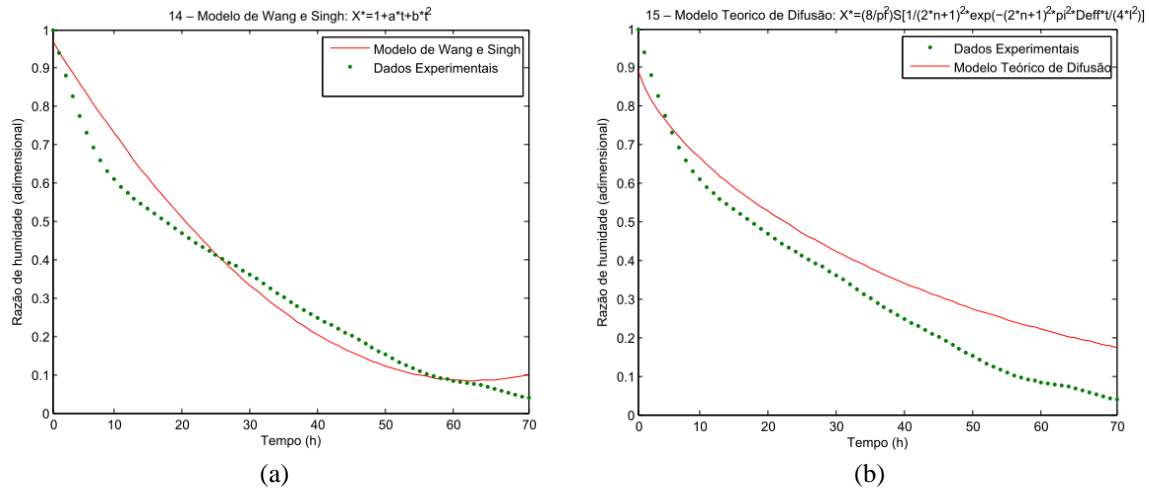


Figura 5.8 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e teórico (b) simulados para a experiência 3: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$ e $v = 3\text{ m/s}$.

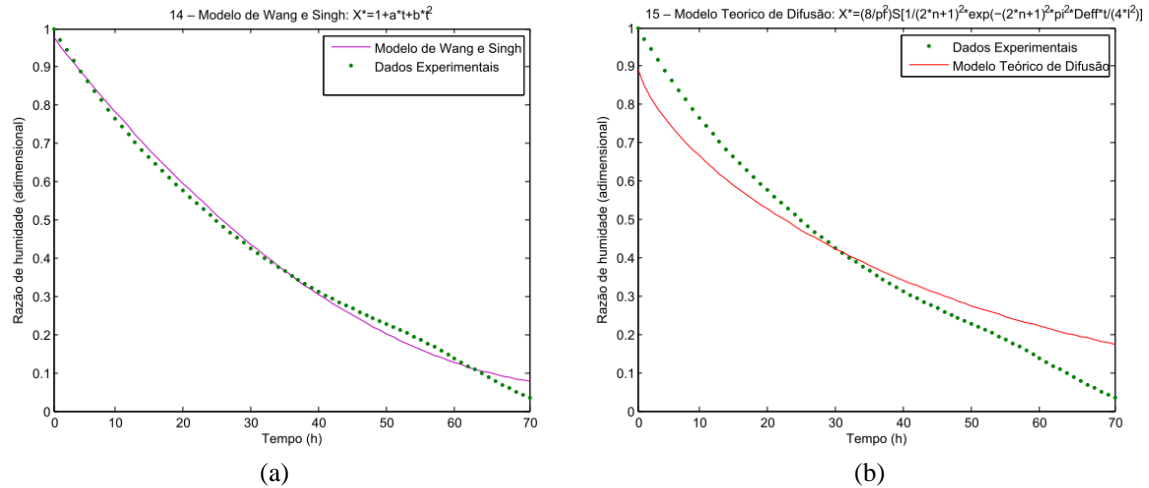


Figura 5.9 – Comparação da razão de humidade entre dados experimentais e do modelo empírico (a) e teórico (b) simulados para experiência 4: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 65\%$ e $v = 3\text{ m/s}$.

As curvas obtidas por simulação, para os quatro ensaios considerados a uma temperatura constante de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, com diferentes níveis de humidade relativa de 55; 60 e 65 % e a velocidades de 2 e 3 m/s , apresentados nas Figuras 5.2 – 5.10, acompanham de uma forma geral a cinética da secagem. Em todas as experiências, a diminuição da razão de humidade (teor de água) é acentuada no início e diminui lentamente à medida que se prossegue na secagem. Esses resultados estão de acordo com a observação de diferentes estudos sobre o fenómeno de secagem de materiais biológicos (MUJAFFAR *et al.*, 2011, 2006 e 2005; BOERI *et al.*, 2010, 2009a e 2009b; AKPINAR *et al.*, 2008; VIJAYARAJ *et al.*, 2007; BELLAGHA *et al.*, 2007b; NGUYEN *et al.*, 2007 e MOHAPATRA *et al.*, 2005). Da análise das figuras é ainda possível observar-se que os

dados experimentais e simulados estão sempre próximos quer se varie a humidade relativa ou a velocidade do ar de secagem.

Comparando as curvas de simulação dos modelos semi-empíricos com a dos dados experimentais observa-se, numa fase inicial do processo, que a remoção de água estimada pelos modelos semi-empíricos é semelhante, mas à medida que se avança no tempo a estimativa da perda de água dada pelo modelo semi-empírico é menor que a extraída experimentalmente. Assim pode-se afirmar que a razão de humidade prevista pela simulação oscila em torno dos valores experimentais. Esta alternância é similar em todos os modelos estudados com exceção dos modelos semi-empíricos de Midilli e Kuck (11) e de Thompson (13), nos quais se verifica a existência de um maior afastamento do que o registado nos restantes modelos.

Para o modelo teórico observou-se uma tendência idêntica aos dos modelos semi-empíricos: no entanto, a taxa de remoção de água estimada pelo modelo teórico é menor numa fase inicial, ou seja, a curva é menos acentuada do que a dos dados experimentais. Apesar do modelo teórico acompanhar a evolução dos dados experimentais, este apresenta uma cinética mais lenta do que a registada pelos modelos semi-empíricos e empírico, conforme as Figuras 5.7 – 5.10. Ao comparar o modelo empírico com a curva experimental verifica-se que este se comporta de forma análoga ao modelo teórico, sobrestimando a evaporação da água na fase inicial do processo de secagem; à medida que se avança no tempo, este fenómeno vai-se modificando até que na etapa final o modelo empírico subestima uma perda de água extraída experimentalmente.

Em geral os modelos acompanham a evolução experimental mas apresentam uma cinética um pouco mais lenta do que a registada experimentalmente. Isto significa que a quantidade de água transferida/evaporada do produto para o ar de secagem é efetivamente maior do que a prevista pelos modelos.

5.1.4 Difusividade efetiva a partir das curvas experimentais de secagem

Na análise do processo de secagem, as otimizações das curvas experimentais e o cálculo da difusividade efetiva no interior do produto foram realizados com base na solução analítica da segunda Lei de Fick (Equação 4.6), assumindo-se que a forma geométrica do produto é uma placa plana infinita onde a transferência interna de humidade durante a secagem é unidimensional; a secagem ocorre apenas em uma das faces; a resistência externa ao transporte da massa e o encolhimento do produto é desprezável; a humidade, temperatura e velocidade do ar de secagem são constantes; a humidade à superfície do produto é constante e é igual à humidade de equilíbrio.

Na determinação da difusividade efetiva a partir da solução da equação diferencial da segunda Lei de Fick (Equação 4.6), para uma melhor otimização utilizou-se a série de cinco termos pois esta apresenta a melhor aproximação (PARK *et al.*, 2007 e 1998; AMENDOLA *et al.*, 2007 e GHAZANFARI *et al.*, 2006). Os resultados da difusividade efetiva otimizados a partir da simulação computacional considerando os dados das experiências de secagem convectiva são apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Valores da difusividade efetiva estimados a partir do modelo difusivo considerando que não existe o encolhimento das amostras em cada experiência.

Experiência	Espessura da amostra (m)	Temperatura do ar de secagem (°C)	Humidade relativa do ar de secagem (%)	Velocidade do ar de secagem (m/s)	Coefficiente de difusividade efetiva (m ² /s)
1	0,0250	20	55	3	$4,0889 \cdot 10^{-10}$
2	0,0250	20	60	2	$3,8045 \cdot 10^{-10}$
3	0,0250	20	60	3	$5,3243 \cdot 10^{-10}$
4	0,0250	20	65	3	$4,0962 \cdot 10^{-10}$

Os valores do coeficiente de difusividade efetiva, estimados para cada uma das experiências, apresentam valores próximos no entanto as diferenças registadas poderão estar relacionados com as diferentes condições experimentais, já que a espessura da amostra (l) e o tempo de secagem (t) são idênticas em cada experiência. Assim o coeficiente de difusividade de massa engloba diferentes fenómenos de movimentação de água no interior do produto, mas devido ao comportamento diversificado dos materiais biológicos, é difícil alcançar estimativas precisas deste coeficiente. Deste modo, deverá haver alguma cautela ao estimar-se este parâmetro com base em figuras geométricas que

substituem as formas do produto a secar. Além dos coeficientes de difusividade serem influenciados pela forma geométrica, dependem também das condições de secagem como a temperatura, humidade relativa do ar de secagem e o teor de água do produto que chega a variar em uma ordem de grandeza devido à estrutura física do produto (SALVADOR, 2009; MUJUMDAR, 2006; BRENNAN *et al.*, 1980; JASON, 1958).

5.1.5 Teor local de água no interior do produto

O comportamento dinâmico do perfil do teor local de água no interior do produto obtido a partir da solução analítica da segunda Lei de Fick encontra-se representado por gráficos tridimensionais nas Figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13. Estes gráficos apresentam a distribuição do teor local de água (adimensional) no interior do produto, em cada unidade de tempo e posição, para as quatro condições consideradas. Estes valores foram otimizados assumindo que o coeficiente de difusividade efetiva é constante ao longo do processo de secagem para cada uma das situações simuladas. Devido à semelhança nos coeficientes de difusividade efetiva também existe uma similitude nos gráficos aqui representados.

De uma forma geral, os gráficos resultantes da simulação computacional mostram que o teor local de água no interior do produto diminui de uma forma exponencial tanto no tempo como no espaço.

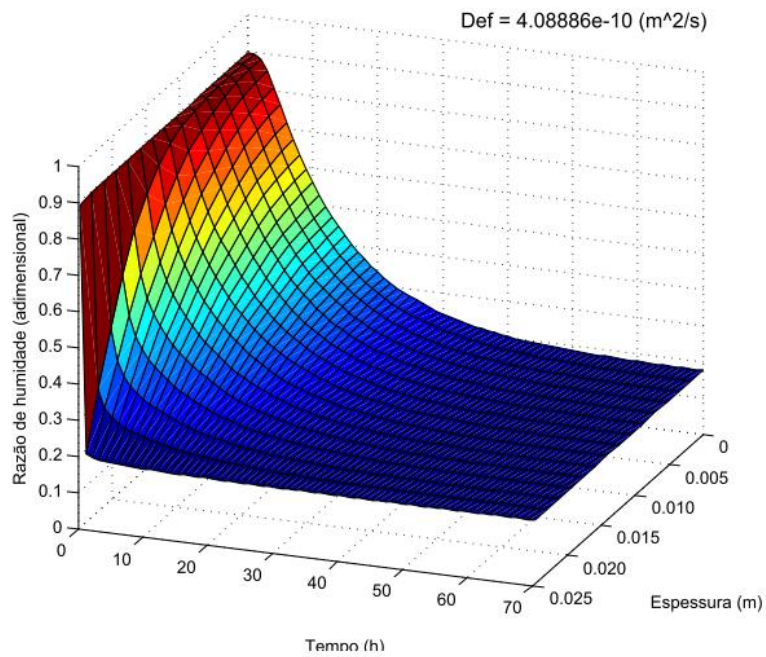


Figura 5.10 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de humidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55\%$; $v = 3\text{ m/s}$ e $D_{ef} = 4,09 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$.

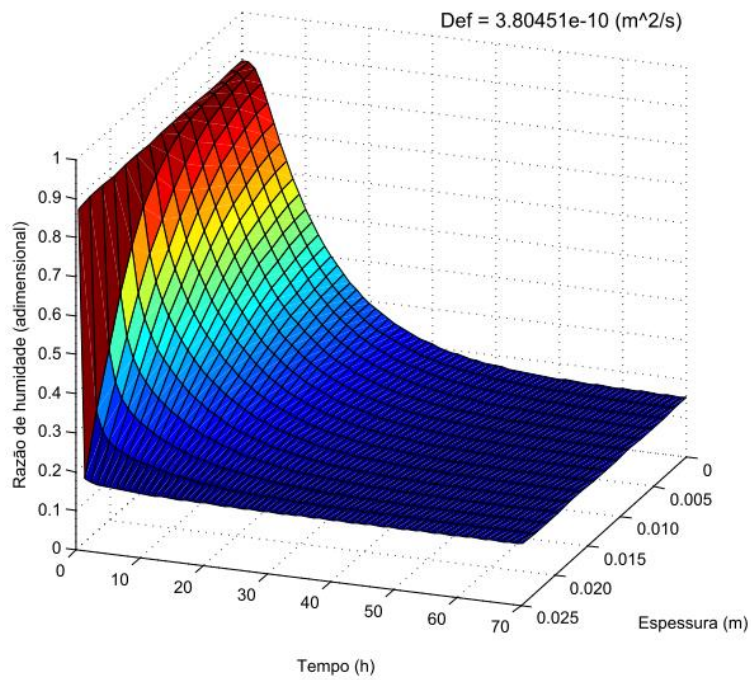


Figura 5.11 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de humidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$; $v = 2\text{ m/s}$ e $D_{ef} = 3,80 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$.

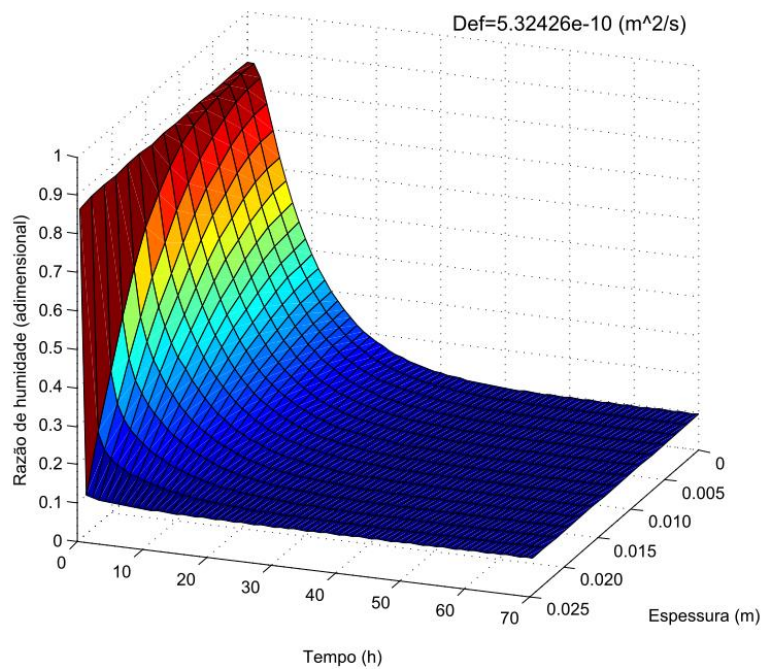


Figura 5.12 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de humidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 60\%$; $v = 3\text{ m/s}$ e $D_{ef} = 5,32 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$.

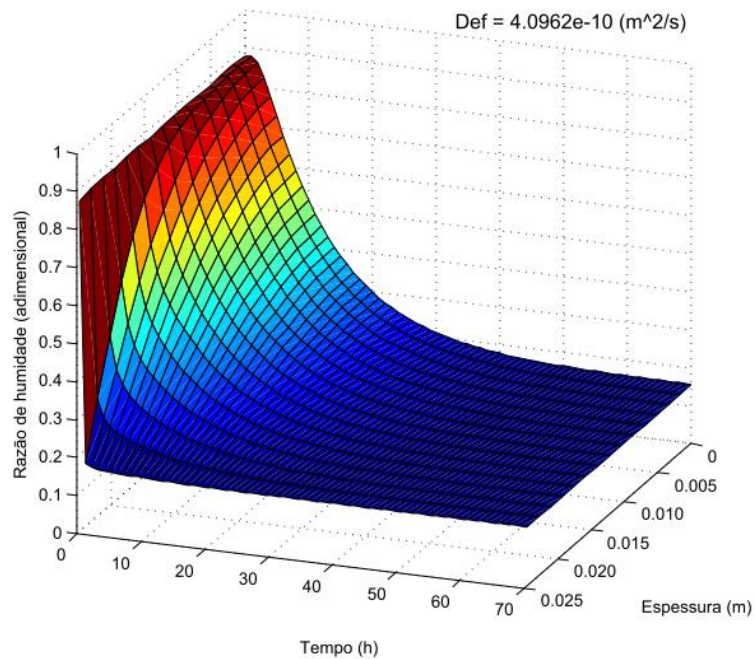


Figura 5.13 – Visualização tridimensional comportamento dinâmico do perfil da razão de humidade no interior do produto para: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 65\%$; $v = 3\text{ m/s}$ e $D_{ef} = 4,10 \cdot 10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}$.

Nestes gráficos visualizam-se as variações do teor local de água no interior do produto com uma espessura de $l = 0,0250\text{ m}$ durante o período de taxa de secagem decrescente de 70 h (a – d). No início do processo de secagem uma parte significativa da água do produto

encontra-se sobre a forma não ligada sendo tanto mais fácil a sua remoção quanto mais próxima estiver da superfície. Assim à superfície e devido às condições iniciais e de fronteira impostas para resolução da segunda Lei de Fick, o teor local de água de equilíbrio é alcançada quase instantaneamente logo no início do processo. O mesmo não ocorre no interior do produto onde para posições mais afastadas da superfície, o teor local de água varia mais lentamente e de um modo exponencial ao longo de todo o processo de secagem. No que respeita à água ligada a sua remoção é mais lenta e ocorre numa fase posterior devido à necessidade de quebrar as ligações químicas da água com os grupos polares das moléculas constituintes, aumentando desta forma a sua resistência ao transporte (TRUJILLO *et al.*, 2007; NGUYEN *et al.*, 2007).

5.2 Ajuste dos modelos de secagem por comparação com os dados experimentais

Após simulação computacional dos modelos matemáticos com base nos parâmetros estimados procedeu-se a uma análise quantitativa entre os dados experimentais e os modelos matemáticos. A análise quantitativa compara os valores simulados pelos modelos matemáticos com os experimentais de modo avaliar qual apresenta maior concordância nas condições de ensaio. Este ajuste faz-se por comparação através de uma análise estatística recorrendo ao coeficiente de correlação linear de Pearson (r), ao coeficiente de determinação de Pearson (r^2) e ao desvio padrão corrigido (s_c). Estes parâmetros servem como indicadores já que são considerados como os mais adequados para avaliar a conformidade de um modelo teórico com valores experimentais (PECK *et al.*, 2009).

O coeficiente de Pearson estabelece uma relação entre os dados obtidos experimentalmente e os valores previstos pelo modelo, enquanto os desvios padrão corrigidos são uma medida de dispersão que avalia a distância entre cada par destes valores. Em conjunto, estes parâmetros avaliam a concordância entre os dados experimentais e os modelos matemáticos. Além do coeficiente de Pearson pode, a partir deste, calcular-se o coeficiente de determinação que estabelece a proporção de valores experimentais que seguem o modelo matemático em estudo.

Em seguida, apresentam-se as comparações entre os dados experimentais e os dados simulados para os catorze modelos, em cada uma das quatro situações, para as diferentes humidades relativas e velocidades do ar de secagem.

O melhor ajuste é obtido pelos maiores valores do coeficiente de correlação de Pearson, os respetivos coeficientes de determinação e os menores valores de desvio padrão corrigido na comparação entre os valores experimentais e os simulados para cada modelo matemático.

Também será considerada como auxiliar aos critérios de avaliação dos modelos as respetivas retas de precisão, construídas a partir dos valores de X^* estimados e em função dos valores observados experimentalmente. Estas figuras apresentam diagonais contínuas indicando as retas hipotéticas de declive um (PECK *et al.*, 2009).

5.2.1 Ajuste aos modelos matemáticos de secagem

Para cada modelo de secagem presente na Tabela 3.3 e para o modelo empírico (Equação 3.3) e o modelo teórico (Equação 3.16) foram estimados os parâmetros correspondentes (ver Tabela 5.1) e calculados os respetivos coeficientes de correlação de Pearson (r), coeficiente de determinação (r^2) e desvio-padrão corrigido (s_c) resultantes do ajuste dos modelos de secagem a cada caso experimental. O coeficiente de determinação para os modelos não lineares, por si, não é considerado um bom instrumento de decisão, segundo Draper *et al.* (1998). Por essa razão, considerou-se a análise conjunta dos três parâmetros estatísticos já mencionados. Assim, para analisar a capacidade discriminante de um modelo deve considerar-se a aproximação dos coeficientes de correlação e determinação de Pearson ao valor absoluto de um (quanto mais próximo deste melhor a aproximação); e o desvio-padrão corrigido (quanto menor for o seu valor melhor a aproximação).

A análise dos resultados em função dos diferentes parâmetros de secagem encontra-se representada na Tabela 5.3. Esta tabela apresenta a análise estatística da comparação entre os dados experimentais da razão de humidade e os simulados pelos modelos matemáticos

propostos, para o fenómeno da secagem do bacalhau salgado verde, a diferentes humidades relativas (55; 60 e 65 %) e velocidades de ar de secagem (2 e 3 m/s) para uma temperatura constante de 20 °C.

Tabela 5.3 – Resultados da análise estatística para valores do teor de umidade experimentais e simulados pelos modelos matemáticos: (r) correlação de Pearson; (r^2) coeficiente de determinação; (s_c) desvio-padrão corrigido.

N.º	Modelo	Experiência 1: $T = 20\text{ °C}; HR = 55\%$ e $v = 3\text{ m/s}$			Experiência 2: $T = 20\text{ °C}; HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$			Experiência 3: $T = 20\text{ °C}; HR = 60\%$ e $v = 3\text{ m/s}$			Experiência 4: $T = 20\text{ °C}; HR = 65\%$ e $v = 3\text{ m/s}$		
		r	r^2	s_c	r	r^2	s_c	r	r^2	s_c	r	r^2	s_c
1	Lewis ou Newton	0,9834	0,9671	0,0398	0,9960	0,9920	0,0230	0,9903	0,9807	0,0334	0,9933	0,9867	0,0307
2	Page	0,9959	0,9918	0,0202	0,9976	0,9952	0,0179	0,9922	0,9844	0,0301	0,9973	0,9946	0,0194
3	Page Modificado	0,9959	0,9918	0,0202	0,9976	0,9952	0,0179	0,9922	0,9844	0,0301	0,9973	0,9946	0,0194
4	Henderson e Pabis	0,9932	0,9865	0,0260	0,9971	0,9943	0,0195	0,9924	0,9848	0,0298	0,9956	0,9912	0,0248
5	Logarítmico	0,9948	0,9897	0,0227	0,9979*	0,9958	0,0167	0,9935	0,9871	0,0275	0,9991*	0,9983	0,0111
6	Dois Termos	0,9932	0,9865	0,0260	0,9976	0,9952	0,0178	0,9946	0,9891	0,0253	0,9968	0,9936	0,0210
7	Dois Termos	0,9963	0,9927	0,0191	0,9957	0,9914	0,0239	0,9936	0,9873	0,0272	0,9930	0,9860	0,0316
8	Difusão por Aproximação	0,9964*	0,9929	0,0188	0,9966	0,9933	0,0211	0,9937	0,9874	0,0271	0,9967	0,9935	0,0214
9	Henderson e Pabis Modificado	0,9960	0,9921	0,0199	0,9971	0,9943	0,0194	0,9945*	0,9890	0,0252	0,9957	0,9914	0,0245
10	Verna	0,9964*	0,9929	0,0188	0,9975	0,9951	0,0180	0,9937	0,9874	0,0271	0,9975	0,9950	0,0188
11	Midilli e Kuck	0,9644	0,9300	0,0592	0,9745	0,9497	0,0579	0,9722	0,9452	0,0567	0,9835	0,9672	0,0483
12	Fick Simplificado	0,9932	0,9865	0,0260	0,9971	0,9943	0,0195	0,9924	0,9848	0,0298	0,9956	0,9912	0,0248
13	Thompson	0,9324	0,8694	0,0806	0,8931	0,7976	0,1158	0,9204	0,8472	0,0947	0,8826	0,7790	0,1249
14	Wang e Singh	0,9834	0,9671	0,0398	0,9958	0,9916	0,0235	0,9757	0,9520	0,0514	0,9976	0,9952	0,0183

*Valores de melhor ajuste que foram utilizados como critério de seleção dos modelos

Ao comparar-se os valores (r) obtidos para cada curva de secagem é possível perceber, qual ou quais, dos modelos apresentam maior concordância entre os valores experimentais e os valores estimados. Os resultados obtidos para os ajustes aos modelos apresentaram na globalidade correlações elevadas e desvios-padrão reduzidos sugerindo que os valores simulados estão próximos dos experimentais.

De todos os modelos aplicados e seguindo os critérios previamente descritos, os que se mostraram mais adequados para descrever o processo de secagem, à temperatura constante de 20 °C: i) para a primeira experiência com humidade relativa de 55 % e para velocidade do ar de 3 m/s o modelo mais adequado foi o Difusão por Aproximação (5) e o de Verna (10); ii) para a segunda experiência com humidade relativa de 60 % e para velocidade do ar de 2 m/s o modelo mais adequado foi o de Logarítmico (5); iii) para a terceira experiência com humidade relativa de 60 % e para velocidade do ar de 3 m/s o modelo mais adequado foi o de Henderson e Pabis Modificado (9); e iv) para a quarta experiência com humidade relativa de 65 % e para velocidade do ar de 3 m/s o modelo mais adequado foi o Logarítmico (5) (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Modelos seleccionados como os mais adequados para descreverem o processo de secagem, dentro das condições experimentais. Coeficiente de correlação de Pearson (r); Coeficiente de determinação (r^2); desvio-padrão corrigido (s_c).

Condições experimentais			N.º	Modelo	Análise estatística		
T (°C)	HR (%)	v (m/s)			r	r^2	s_c
20	55	3	8	Difusão por Aproximação	0,9964	0,9929	0,0188
			10	Verna			
20	60	2	5	Logarítmico	0,9979	0,9958	0,0167
20	60	3	9	Henderson e Pabis Modificado	0,9945	0,9890	0,0252
20	65	3	5	Logarítmico	0,9991	0,9983	0,0111

Todavia, verifica-se a existência de um menor ajustamento em dois dos modelos semi-empíricos, o modelo Midilli e Kuck (11), o de Thompson (13) e no modelo empírico de Wang e Singh (14), sendo a maior diferença registada nos modelos semi-empíricos.

5.2.2 Modelos com melhor ajuste para cada experiência e retas de precisão

Após a análise das estatísticas referentes aos modelos verificou-se que a qualidade dos ajustes dos modelos aos valores varia de acordo com as condições experimentais. Os modelos com melhores ajustes e por isso selecionados, foram o modelo semi-empírico de Difusão por Aproximação (8), Verna (10), Henderson e Pabis Modificado (9) e o Logarítmico (5). Assim sendo, a partir deste momento serão apenas considerados os modelos previamente mencionados.

Também serão consideradas como auxiliares aos critérios de avaliação dos modelos as respectivas retas de precisão, construídas a partir dos valores de X^* estimados em função dos valores observados experimentalmente. Teoricamente, caso o modelo se ajuste perfeitamente aos dados experimentais, a respectiva reta de precisão terá o declive igual a um, este resultado corresponde a uma situação ideal, na qual os valores obtidos são iguais aos valores estimados. Para o efeito foi representado as retas de precisão para os resultados obtidos nas condições experimentais constantes na Tabela 5.4. Estas figuras têm diagonais contínuas indicando as retas hipotéticas de declive um.

De entre os cinco melhores modelos selecionados para as quatro experiências realizadas (Tabela 4.1) foi o modelo Logarítmico (5), da quarta experiência, que apresentou a maior concordância com as condições de ensaio com um valor de $r = 0,9991$ ($r^2 = 0,9983$; $s_c = 0,0111$) e o de menor concordância foi Henderson e Pabis Modificado (9) para a experiência três com um $r = 0,9945$ ($r^2 = 0,9890$; $s_c = 0,0252$). No entanto, ambos apresentam valores de r relativamente elevados sugerindo uma boa concordância com os dados experimentais.

Experiência 1

Como já foi referido a escolha do melhor modelo varia com as condições experimentais. No entanto e para uma temperatura de 20 °C, humidade relativa de 55 % e velocidade do ar de 3 m/s, os resultados indicam a possibilidade de escolher entre dois modelos o de Difusão por Aproximação (8) e o de Verna (10) (Figura 5.14). Os resultados da análise

estatística, no caso destes modelos, apresentaram valores semelhantes de $r = 0,9964$, $r^2 = 0,9929$ e $s_c = 0,0188$.

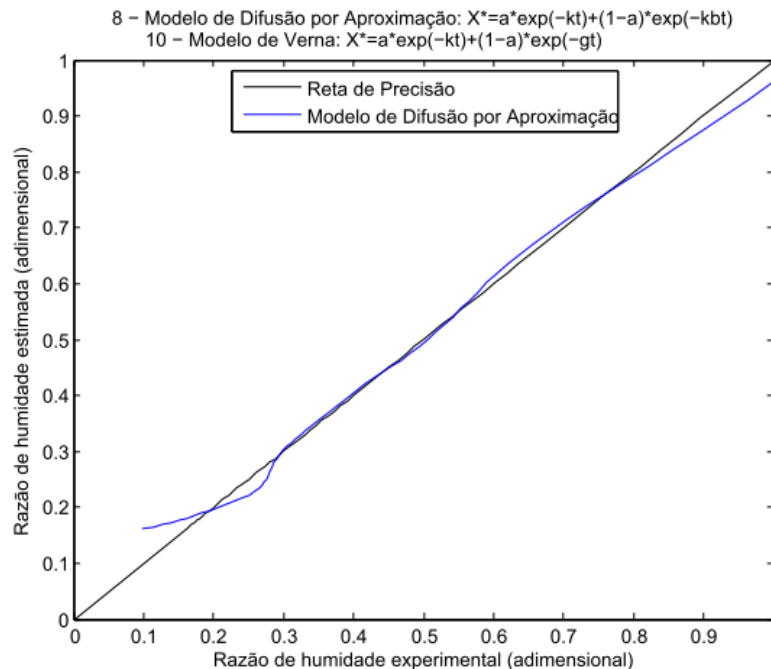


Figura 5.14 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para os Modelos de Difusão por Aproximação e Verna ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55\%$ e $v = 3\text{ m/s}$).

Em ambos os modelos escolhidos verifica-se um comportamento semelhante quando se comparam os valores simulados com os experimentais (Figura 5.14). No início do processo de secagem pode observar-se um ligeiro afastamento, em relação à X^* , entre os valores experimentais (superiores) e os valores simulados (inferiores), ou seja, a taxa de extração de água é superior à estimada. Esta fase corresponde ao primeiro período da taxa de secagem decrescente (Figura 5.14) e refere-se aproximadamente às primeiras 8 h ($X^* = 0,7356$) do processo de secagem. Na zona intermédia da curva, entre as 8 e as 46 h do processo de secagem os valores simulados aproximam-se dos valores reais, o que pode ser observado nas retas de precisão (Figura 5.14). A partir das 46 h ($X^* = 0,2808$) e até ao final do processo de secagem existe uma variação entre os valores. Na fase final do processo existe uma inflexão negativa dos valores experimentais em relação aos simulados sugerindo que existe uma maior extração de água do que a prevista pelo modelo.

Estes resultados sugerem que existe uma boa aproximação entre os valores experimentais e os simulados. No entanto, comparando a estimativa do modelo aos valores experimentais o

erro é menor no intervalo de tempo entre as 8 h ($X_{bh} = 51\%$) e as 46 h ($X_{bh} = 36\%$). Considerando o intervalo de melhor ajuste e tendo em conta que para efeitos comerciais o bacalhau deverá apresentar um teor de humidade igual ou inferior aos $\leq 47\%$ verifica-se que esta percentagem é alcançada ao final de 17 h.

Experiência 2

Para uma temperatura de 20 °C, humidade relativa de 60 % e velocidade do ar de 2 m/s, os resultados da análise estatística, mostram que o melhor modelo é o Logarítmico (5) com os valores de $r = 0,9979$, $r^2 = 0,9958$ e $s_c = 0,0167$. A relação da X^* , entre os dados experimentais e os estimados, estão representados na Figura 5.15 e mostram uma boa concordância entre eles que pode ser observada pelos valores de r obtidos.

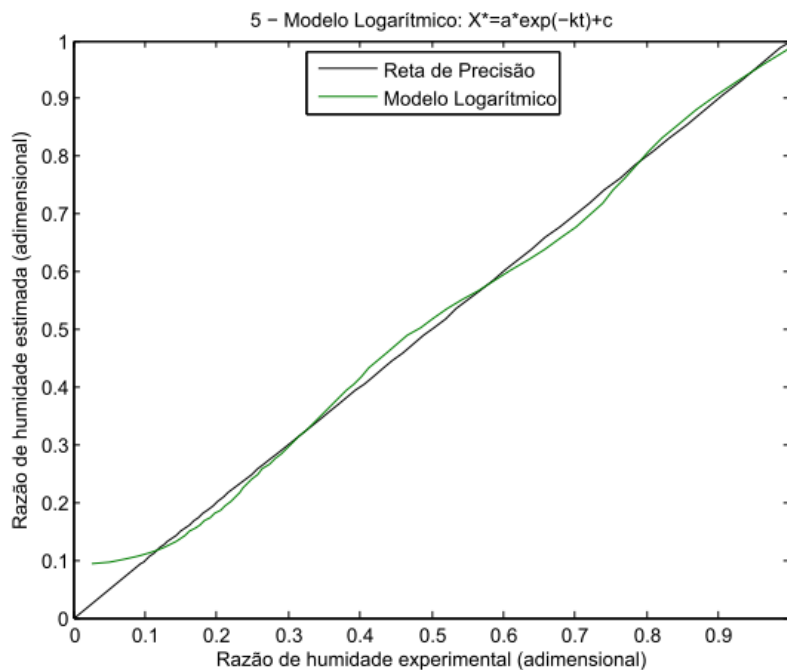


Figura 5.15 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para o Modelo Logarítmico ($T = 20\text{ °C}$; $HR = 60\%$ e $v = 2\text{ m/s}$).

Desde o início até aproximadamente às 42 h ($X^* = 0,2755$) do processo de secagem existe uma sobreposição das duas curvas indicando que o modelo prevê adequadamente a X^* no produto. Após esse período de secagem, pode observar-se uma inflexão negativa dos valores experimentais em relação aos simulados sugerindo que existe uma maior extração de humidade o que a prevista pelo modelo.

Estes resultados sugerem que existe uma boa aproximação entre os valores experimentais e os simulados. Neste caso, a estimativa é bastante aproximada em quase todo o intervalo de tempo em que ocorreu a simulação que corresponde ao tempo das 0 h ($X_{bh} = 63\%$) até às 42h ($X_{bh} = 38\%$). No entanto, ao longo deste intervalo verifica-se uma série de inflexões, positivas e negativas, pouco significativas dos valores estimados em relação aos experimentais. Considerando, tal como no caso anterior, apenas o intervalo de melhor ajuste e tomando o valor de teor de humidade $\leq 47\%$ para efeitos comerciais do bacalhau como referência os resultados simulados mostram que essa percentagem é alcançada ao final de um período de 21 h.

Experiência 3

Para uma temperatura de 20 °C, humidade relativa de 60 % e velocidade do ar de 3 m/s, os resultados mostram que o melhor modelo é o de Henderson e Pabis Modificado (9) (Figura 5.16). Os resultados da análise estatística apresentam os seguintes valores $r = 0,9945$, $r^2 = 0,9890$ e $s_c = 0,0252$.

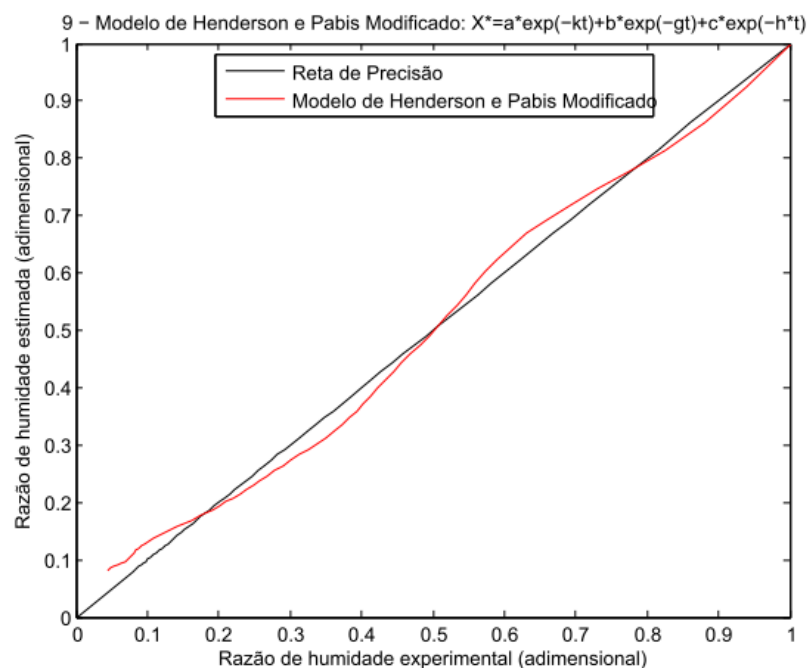


Figura 5.16 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para o Modelo Henderson e Pabis Modificado ($T = 20\text{ °C}$; $HR = 60\%$ e $v = 3\text{ m/s}$).

Tal como nos casos anteriores existe um comportamento semelhante entre os valores simulados e os experimentais apesar de neste caso a comparação entre as curvas ser ligeiramente diferente. No início do processo de secagem pode observar-se um acompanhamento da X^* dos dados experimentais e dos estimados nas primeiras 4 h ($X_{bh} = 56 \%$, $X^* = 0,7831$) do processo (Figura 5.16). Após este tempo e de acordo com a reta de precisão existe um maior afastamento destes valores em relação à reta ideal, que se alternam positiva e negativamente até ao final do processo de secagem. Na fase final do processo existe também uma inflexão negativa dos valores experimentais em relação aos simulados sugerindo que existe uma maior extração de humidade do que a prevista pelo modelo.

Neste caso, o melhor intervalo de ajuste é entre as 0 e 47 h ($X^* = 0,9430$ e $0,1811$) que corresponde respetivamente a um teor de humidade em base húmida de 65 e 35 %. Considerando apenas o intervalo de melhor ajuste e tendo, mais uma vez, em conta teor de humidade exigido para o produto comercial ($\leq 47 \%$), neste modelo a estimativa aponta para um tempo de 17 h.

Experiência 4

Para uma temperatura de 20 °C, humidade relativa de 65 % e velocidade do ar de 3 m/s, os resultados da análise estatística, mostram que o melhor modelo é o Logarítmico (5) com os valores de $r = 0,9991$, $r^2 = 0,9983$ e $s_c = 0,0111$. A relação da X^* entre os dados experimentais e estimados encontra-se representada na Figura 5.17 e mostra uma boa concordância entre eles que pode ser observada pelos valores de r obtidos.

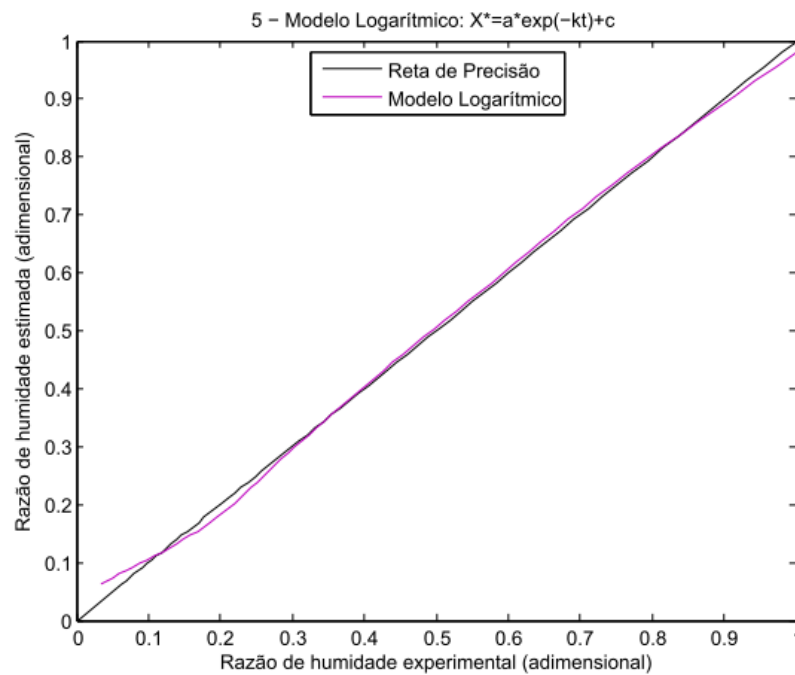


Figura 5.17 – Reta de precisão da comparação entre os valores experimentais e simulados para o Modelo Logarítmico ($T = 20$ °C; $HR = 65$ % e $v = 3$ m/s).

Desde o início do processo até aproximadamente às 41h ($X_{bh} = 37$ %; $X^* = 0,2881$) do processo de secagem existe uma aproximação das duas curvas indicando que o modelo prevê adequadamente a X^* no produto. Decorrido este tempo e até ao final do processo de secagem pode observar-se, inicialmente, um ligeiro afastamento entre os valores experimentais, que são superiores aos valores simulados (a taxa de extração de humidade é superior à estimada) e mesmo no final do processo, ocorre nova inflexão negativa dos valores experimentais em relação aos simulados sugerindo que existe uma maior extração de humidade do que a prevista pelo modelo, fenómeno que é consistente em todas as experiências analisadas (Figura 5.17).

Neste caso, o melhor intervalo de ajuste é entre as 0 e 41 h ($X^* = 0,9810$ e $0,2881$) que corresponde respetivamente a um teor de humidade entre os 57 e 37 %. Considerando apenas o intervalo de melhor ajuste e tendo como referencia um valor de teor de humidade inferior ou igual a 47 %, neste modelo a estimativa estabelece o valor de 17 h .

De acordo com os resultados estatísticos anteriormente descritos para os modelos com melhor ajuste para cada experiência e retas de precisão verificou-se de um modo geral quando a temperatura é constante, se varia a humidade relativa e a velocidade do ar de secagem é possível retirar as seguintes considerações:

- i) Os modelos acompanham satisfatoriamente toda a evolução experimental, sobretudo nos intervalos entre as 8 e as 41 h de secagem, onde se verificaram erros menores;
- ii) A modelação/simulação no intervalo considerando assemelham-se todos ao comportamento dos dados experimentais, no entanto, verifica-se uma série de inflexões positivas e negativas ainda que pouco significativas como se pode verificar pelos valores dos coeficientes de correlação calculados;
- iii) No início do processo de secagem, nem todos os modelos se aproximam da unidade à semelhança do que ocorre nos dados experimentais, ou seja, no início do processo, alguns modelos subestimam a taxa de evaporação, enquanto no estágio final (41 e 70 h) sobrestimam;
- iv) O primeiro período da taxa de secagem decrescente corresponde ao tempo entre o início e as primeiras 9 a 19 h ($X_{bh} = 54,84$ e $45,98$ %) em que existe uma boa aproximação entre os valores experimentais e os simulados indicando que o modelo prevê adequadamente a X^* ;
- v) No segundo período da taxa de secagem decrescente, no qual o maior interesse prático está no facto de este incluir o teor de humidade comercial para o bacalhau (≤ 47 %), os modelos apresentam uma boa aproximação aos dados experimentais e situam-se no intervalo de tempo entre as 8 e as 41 h ;
- vi) Nas últimas horas do ensaio de secagem a sensibilidade da modelação diminuí, ou seja, a curva experimental tem uma ligeira inflexão negativa sugerindo um abrandamento da remoção de humidade;

- vii) Os tempos previstos pelos modelos para alcançar o teor de humidade comercial para o bacalhau ($\leq 47\%$) encontram-se muito próximos dos valores experimentais.

Assim nesta secção apresentou-se os principais resultados da simulação obtidos que consiste na obtenção de curvas de secagem geradas por modelos com base nos dados experimentais da secagem de bacalhau salgado verde. O modelo Logarítmico foi aquele que apresentou o resultado mais interessante para a simulação de secagem; no entanto, verifica-se uma série de inflexões positivas e negativas pouco significativas como se pode verificar pelos valores dos coeficientes de correlação calculados. Aliado a esse bom desempenho, o modelo Logarítmico apresentou os menores desvios e, portanto, é o que melhor se ajustou aos dados experimentais.

5.2.3 Comparação e seleção das curvas da cinética de secagem experimentais e simuladas com os melhores modelos

Na presente secção será efetuada uma comparação entre os modelos anteriormente descritos e os dados experimentais com o objetivo de selecionar considerando estes dois aspetos o modelo ou modelos que mais se adequam à secagem do bacalhau salgado verde de forma a prever com maior exatidão as taxas de evaporação.

Como já foi referido, os modelos semi-empíricos simulam adequadamente o processo de secagem. Contudo, na fase inicial observou-se em alguns dos modelos selecionados um afastamento entre as curvas simuladas e as experimentais indicando uma subestimação dos modelos da quantidade de água extraída. Em termos absolutos este afastamento foi menor do que o verificado no final do processo de secagem. Este facto é inerente à simplicidade dos modelos que desprezam a resistência de convecção exterior, quer em termos espaciais e temporais (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b e GHAZANFARI *et al.*, 2006).

Na Figura 5.18 – 5.21 estão representadas as curvas referentes à cinética e taxa de secagem em função do tempo e do teor de humidade assim como a distribuição do teor de água em

função do tempo, à temperatura constante de 20 °C, a diferentes humidades relativas $HR = 55; 60$ e 65% e velocidades do ar de secagem $v = 2$ e 3 m/s . O objetivo é determinar quais os modelos para as condições termodinâmicas que geram uma simulação mais aproximada da maior taxa de remoção de água, no menor tempo considerando a legislação em vigor que estabelece as condições de comercialização do bacalhau salgado seco com um limite do teor de humidade para o bacalhau seco $\leq 47 \%$. Para esta comparação utilizaram-se os melhores modelos semi-empíricos previamente selecionados: Difusão por Aproximação (8), Verna (10), Henderson e Pabis Modificado (9) e Logarítmico (5) de acordo com as condições experimentais testadas.

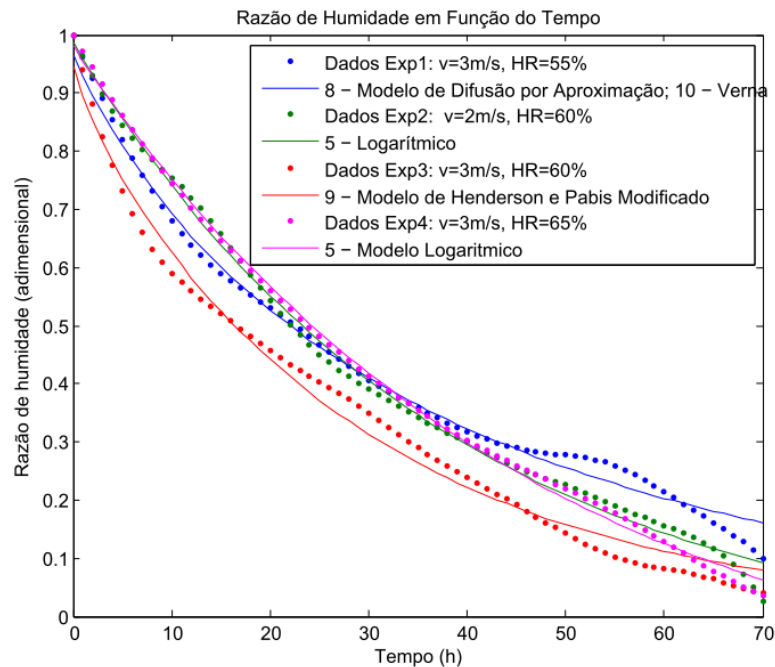


Figura 5.18 – Comparação entre a razão de humidade dos modelos semi-empíricos e dados experimentais:
 $T = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60$ e 65% e $v = 2$ e 3 m/s .

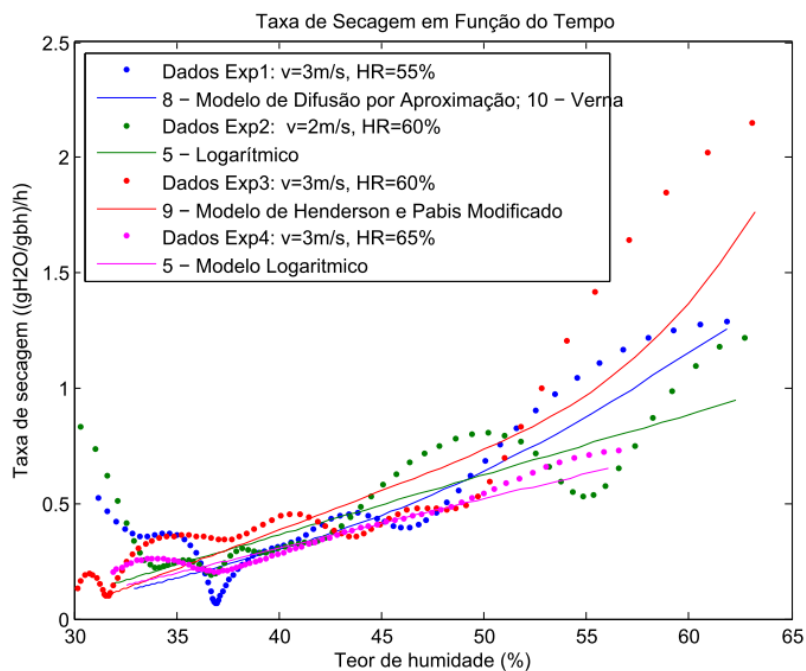


Figura 5.19 – Comparação entre taxa de secagem dos modelos semi-empríricos e dados experimentais:
 $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60 \text{ e } 65\%$ e $v = 2 \text{ e } 3\text{ m/s}$.

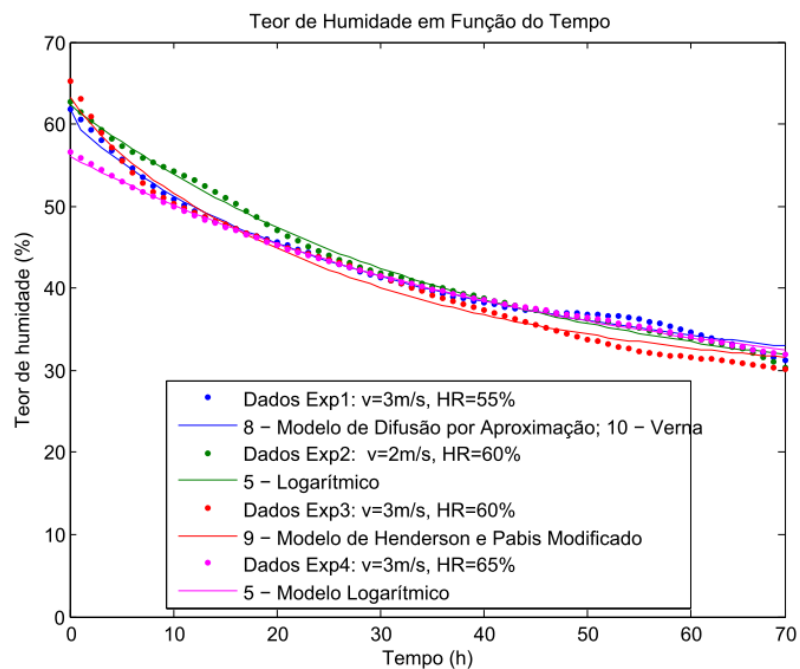


Figura 5.20 – Comparação entre teor de humidade dos modelos semi-empríricos e dados experimentais:
 $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60 \text{ e } 65\%$ e $v = 2 \text{ e } 3\text{ m/s}$.

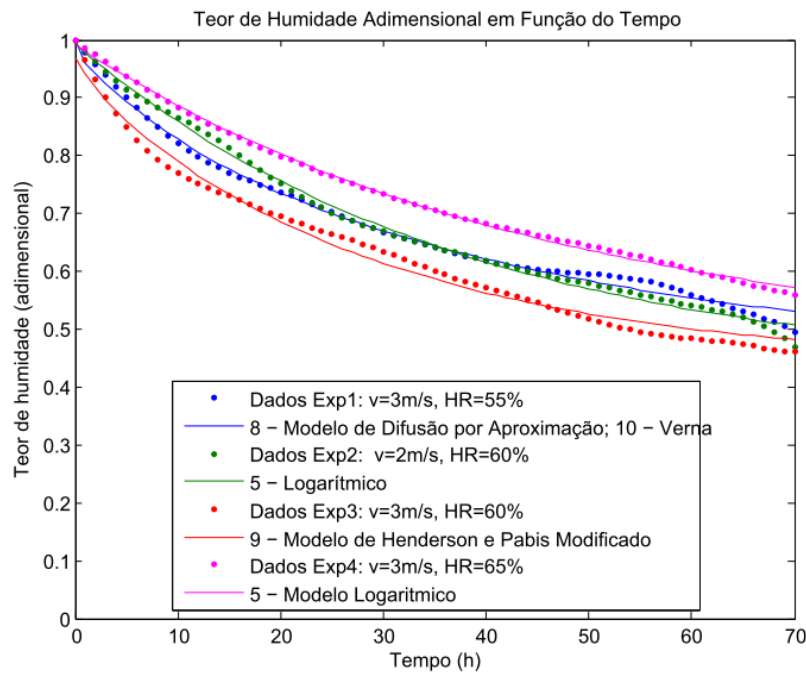


Figura 5.21 – Comparação entre teor de humidade adimensional dos modelos semi-empíricos e dados experimentais: $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $HR = 55; 60 \text{ e } 65\%$ e $v = 2 \text{ e } 3\text{ m/s}$.

Nas Figuras 5.18 – 5.21 compara-se a extração de humidade experimental e simulada do produto a diferentes humidades relativas (55; 60 e 65 %) e velocidades (2 e 3 m/s), para temperatura do ar de secagem constantes para os melhores modelos. No início do processo de secagem a razão de humidade inicial (teor de água) é idêntica para todos os modelos, mas à medida que se progride no tempo regista-se um afastamento das curvas. De acordo com estes resultados verifica-se um maior afastamento para a humidade relativa de 60 %, ou seja, a quantidade de água extraída do produto, a esta humidade relativa do ar é superior às restantes tal como descrito em Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b).

De uma maneira geral, a simulação a uma humidade relativa de 60 % e velocidade de 2 m/s apresenta melhores resultados do que noutras situações, ou seja, constata-se que a simulação com o modelo logarítmico traduz o melhor ajuste global a uma situação real onde se extrai a maior quantidade de água, tal como em Boeri *et al.* (2010, 2009a e 2009b).

A análise conjunta demonstra que, de uma forma geral, o aumento da humidade relativa e velocidade do ar traduz-se num aumento da extração de água do produto. No entanto, para a humidade relativa de 55 %, a taxa de extracção de humidade foi inferior à registada a

60 %, provavelmente devido ao comportamento específico do material, nomeadamente à influência do sal e da humidade na permeabilidade das membranas biológicas (NGUYEN *et al.*, 2010, 2007 e GALLART-JORNET, 2007). Os trabalhos de Ertekin *et al.* (2004) e Shi *et al.* (2008) também demonstram que o aumento da velocidade do ar favorece o processo de transferência de massa o que conduz a um aumento da difusividade efetiva. Conforme os resultados referidos anteriormente, pode afirmar-se ainda que o incremento na variável humidade relativa e velocidade de secagem acarreta o aumento da taxa de secagem e que o processo de secagem ocorre apenas no período da taxa de secagem decrescente.

A observação destes dados revela ainda que a evaporação nas primeiras horas de secagem processa-se nas camadas mais externas do produto o que é explicado por uma maior taxa de evaporação superficial que se traduz numa maior velocidade de secagem. A velocidade de secagem, ao final de algum tempo, diminui devido à necessidade de reposição da humidade vinda do interior do produto. Por sua vez, o aumento das velocidades do ar de secagem promove o aumento da taxa de evaporação superficial encurtando os tempos de secagem (NGUYEN *et al.*, 2010).

Capítulo 6

Discussão

Neste capítulo são discutidos os resultados da simulação e ajuste dos modelos matemáticos utilizados neste estudo.

Em geral, são muitos os fatores que influenciam o movimento da água durante o processo de secagem, mas está-se longe de estabelecer uma única relação semi-empírica que possibilite generalizações para o processo de secagem. Deste modo, a eficiência do processo de secagem depende das propriedades do produto como a sua constituição física e química, das condições exógenas de secagem, da humidade relativa, da velocidade, da temperatura do ar e do tempo de secagem, para as quais se analisará a aplicabilidade de vários modelos matemáticos e assim escolher aquele ou aqueles que melhor se adequa às curvas de secagem experimentais, do bacalhau salgado verde (PARK *et al.*, 2007).

O interesse do ponto de vista industrial é o aumento da eficiência no processo de secagem e as melhorias na qualidade final do produto, que trará benefícios ao nível da produção. Para isso é importante conhecer o processo de secagem de modo a encontrar modelos matemáticos mais adequados à descrição da sua cinética que simulem de um modo satisfatório este processo e assim permitam selecionar o modelo mais concordante mediante os casos (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; ONUAA, 2007; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005; MUJAFFAR *et al.*, 2005 e OKOS, 1992).

Assim a partir das curvas de secagem adquiridas experimentalmente foram estimados os parâmetros, constantes e coeficientes de secagem para os modelos teóricos, empíricos e semi-empíricos. Posteriormente foi avaliada a influência da variação destes valores em função da humidade relativa, velocidade do ar e tempo de secagem. Além dos parâmetros determinados e analisados procedeu-se à estimação do coeficiente de difusividade efetiva e do teor local de água no interior do produto, pela segunda Lei de Fick. A aplicabilidade dos modelos matemáticos de secagem foi analisada a partir das condições anteriores e considerando como variável de resposta a razão de humidade (teor de água) adimensional

o que permite a comparação entre os resultados. A seleção do melhor modelo foi feita com base na comparação das curvas e dos coeficientes estatísticos determinados para cada um dos modelos selecionados. Neste estudo, ao contrário de outros, que estudam a influência da temperatura no processo de secagem, foram consideradas apenas as variações da humidade relativa e velocidade de secagem do ar, sendo as outras variáveis constantes (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005; MUJAFFAR *et al.*, 2005).

6.1 Adequação dos modelos aos dados experimentais

Da análise das curvas verifica-se que apenas existe o período da taxa de secagem decrescente, como de resto tem sido descritos em outros trabalhos sobre secagem de produtos biológicos permitindo a aplicação de modelos do tipo exponencial ou logarítmico. A secagem é um processo essencialmente de movimento de humidade das camadas internas para a periferia, onde numa primeira fase do período de taxa de secagem decrescente (*Fase II*) o processo é essencialmente influenciado pelas condições termodinâmicas, como a velocidade e a humidade relativa do ar de secagem, devido à existência de uma grande quantidade de água livre e um filme de líquido superficial. Na fase seguinte, do período decrescente (*Fase IV*), a taxa de secagem é controlada pela transferência interna, ou seja, capacidade de movimentação da água do interior até à superfície, sendo esta de natureza difusiva e ocorre até se atingir a humidade de equilíbrio (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010; KITUU *et al.*, 2010; GOYAL, 2008; PARK, 2008; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005 e MUJAFFAR *et al.*, 2005; BELLAGHA *et al.*, 2002; PARK, 1998 e ISMAIL *et al.*, 1992).

Assim a partir da Tabela 6.1 pode observar-se que a capacidade de remoção de água não é igual em todas as condições, pois verifica-se uma capacidade superior de extração de água quando o produto se encontra a uma humidade relativa do ar de secagem de 60 %, com uma velocidade do ar de secagem constante a 3 m/s (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b). Seria de esperar que quanto menor fosse a humidade relativa do ar de secagem mais rápido seria o processo de secagem, no entanto, isso não se verifica, sugerindo que a relação entre a quantidade de água extraída e a humidade relativa do ar de

secagem não é linear. Este facto é consistente em todas as experiências e aparece descrito noutros trabalhos sobre o tema, onde é sugerido que a humidade relativa deve situar-se no intervalo entre os 45 e os 85 % (condições comuns em ambiente industrial) (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010; AIB, 2010; HEREDIA, *et al.*, 2008; ONUAA, 2007; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005 e MUJAFFAR *et al.*, 2005).

Tabela 6.1 – Período de taxa decrescente secagem para os dados experimentais
(Conforme as Figura 2.16 e Figura 5.19)

Condições experimentais			Período de taxa decrescente secagem							
			1º Período de taxa decrescente (Fase III)				2º Período de taxa decrescente (Fase IV)			
			t (h)		X_{bh} (%)		t (h)		X_{bh} (%)	
T (°C)	HR (%)	v (m/s)	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
20	55	3	0	19	61,84	45,98	19	70	61,84	30,66
20	60	2	0	9	62,70	54,84	9	70	54,84	29,47
20	60	3	0	14	65,31	53,34	14	70	53,34	30,05
20	65	3	0	14	56,56	47,91	14	70	47,91	31,68

Deste modo os resultados evidenciam que o processo de secagem é influenciado pelas condições termodinâmicas analisadas, a humidade relativa e velocidade de secagem, mas de acordo com a literatura, este também é influenciado por outras condições, como a temperatura, teor de humidade inicial e final do produto ou pelo facto de este atingir ou não a humidade de equilíbrio, pois a forma como a água está ligada à estrutura do sólido e a forma como esta se difunde até à superfície condiciona o processo de secagem. Contudo outros autores como Nguyen *et al.* (2010; 2007), García-Pérez *et al.* (2005) e Mujaffar *et al.* (2005) afirmam que velocidade e humidade relativa do ar de secagem não influenciam o processo de secagem e que este apenas é influenciado pela temperatura e espessura do material.

No caso específico do bacalhau salgado verde deve, em instalações industriais, deve ainda atender-se a inúmeros aspetos como a temperatura, o tamanho e forma do peixe, o teor de gordura, a área de contacto do músculo, o espaçamento entre os peixes, a quantidade de

sais acumulados à superfície, o fenômeno de endurecimento superficial com a formação de crosta superficial que impermeabiliza a superfície, impedindo a saída de água e a diminuição de volume do material (contração) à medida que decorre o processo de secagem (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; NGUYEN *et al.*, 2010; PARK, 2008; BELLAGHA *et al.*, 2007b; JAIN, 2006; GARCÍA-PÉREZ *et al.*, 2005; MUJAFFAR *et al.*, 2005 e PARK *et al.*, 2002). Como já foi referido anteriormente, para efeitos comerciais o bacalhau salgado seco deve apresentar um teor de humidade inferior ou igual a 47 %. De acordo com os resultados esse valor é atingido, em tempos diferentes também dependem das condições termodinâmicas. Ao manter a temperatura constante verificou-se que as condições termodinâmicas estudadas, neste trabalho, têm alguma influência sobre o processo de secagem.

Os resultados da simulação e ajuste dos modelos matemáticos apresentam um comportamento similar aos dados experimentais, podendo assim afirmar-se que se adequam de um modo satisfatório aos dados. Na sua generalidade as curvas de secagem simuladas pelos modelos semi-empíricos localizam-se entre as curvas obtidas para os dados experimentais e as do modelo teórico, corroborando assim a sua natureza semi-empírica, pois estes são resultantes da combinação do modelo difusivo com os resultados experimentais. Quando se analisa o comportamento dos modelos matemáticos para simular o processo verifica-se, que em alguns casos, existe uma tendência de dispersão dos valores no período inicial do processo de secagem. Como consequência o modelo afasta-se dos valores experimentais, ou seja, alguns modelos não são capazes de prever adequadamente o teor humidade inicial.

6.1.1 Comportamento dos parâmetros dos modelos

Cada modelo contém um número variável de parâmetros de acordo com a sua expressão matemática que são ajustados aos dados experimentais mediante a utilização de uma regressão não-linear considerando as condições experimentais de secagem, o teor de água inicial, final e tempo de secagem (SARAVANAN, 2006). Como resultado obtêm-se por estimação um conjunto de parâmetros e constantes de secagem geradas pelos modelos que têm por objetivo melhorar a aproximação da simulação computacional à situação

experimental. Estes parâmetros são específicos para cada modelo e estão relacionados com o grau de precisão e de aproximação entre as simulações e as curvas experimentais. No entanto, um maior número de parâmetros não implica uma maior nos ajustes dos modelos aos dados experimentais, pois verifica-se que após os três termos a aproximação deixa ser relevante. Além disso estes parâmetros apenas são válidos no domínio da investigação experimental para o qual foram estabelecidos. Assim o aumento do número de termos da expressão matemática do modelo não se pode fundamentar apenas na simplicidade nem apenas no número de coeficientes (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; PARK, 2008; AMENDOLA *et al.*, 2007).

Dos treze modelos semi-empíricos analisados foram otimizados os valores de dois tipos parâmetros: i) os considerados como dependentes do processo de secagem ($k; k_0$ e k_1) e ii) os ajustes específicos dos modelos ($a; b; c; g; h$ e n). Os coeficientes $k; k_0$ e k_1 são parâmetros que dependem do processo de secagem e traduzem as condições termodinâmicas do meio. Os coeficientes específicos dos modelos matemáticos ($a; b; c; g; h$ e n), designados por parâmetros adimensionais, são ajustes específicos do modelo que refletem a resistência interna do produto quando sujeito à secagem, ou seja, dependem do material e do número de parâmetros que tem a equação geral do modelo (Tabela 5.1). Em síntese, os parâmetros dos modelos de secagem são calculados em função das variáveis que influenciam a secagem e por essa razão, sofrem alterações dependendo das condições termodinâmicas, do tipo de material e estão frequentemente associados a variações das condições experimentais (SARAVANAN, 2006).

A variação dos parâmetros dos modelos de acordo com as condições experimentais seguem tendências, mas devido à complexidade dos fenómenos de secagem não existe uma consistência na forma como estes parâmetros variam com as condições experimentais. À semelhança dos restantes parâmetros, o k que representa o efeito das condições externas de secagem apresenta valores mais elevados para humidades relativas do ar de secagem de 60 %; com exceção dos modelos Logarítmico e Dois Termos exponencial, em que o aumento da humidade relativa está associado a um aumento da constante k . No que respeita à velocidade do ar de secagem verifica-se um aumento do parâmetro k à medida que aumenta a velocidade do ar aumenta de 2 para 3 m/s, excepto para os modelos

Dois Termos exponencial, Verna e Midilli e Kuck nos quais se regista uma diminuição deste parâmetro. Como se pode observar pela descrição anterior e pelos resultados da tabela de parâmetros (Tabela 5.1), para uma temperatura constante e quando se varia a humidade relativa e velocidade o ar de secagem, não se verifica consistência no modo como variam estes parâmetros, ou seja, oscilam independentemente das variações termodinâmicas.

No que respeita aos parâmetros adimensionais apesar de variarem com as condições termodinâmicas, a sua variação também não se relacionam diretamente com estas, pois estes parâmetros são coeficientes intrínsecos dos modelos matemáticos e do tipo de material. Estes resultados colocam em evidência a maior relevância do parâmetro k em todos os estudos sobre secagem de alimentos (SARAVANAN, 2006).

6.1.2 Considerações sobre o coeficiente de difusividade efetiva

A estimativa do coeficiente de difusividade efetiva foi realizado por regressão não linear do ajuste dos dados experimentais ao modelo difusivo para uma série de cinco termos para a qual se alcançou o melhor ajuste aos dados experimentais. Conforme os resultados verifica-se que o coeficiente de difusividade efetiva estimado para o bacalhau salgado verde sofre apenas ligeiras variações entre experiências, pois a temperatura manteve-se inalterada e nestes casos o coeficiente de difusividade efetiva apenas varia ligeiramente com as restantes condições de secagem, já que este coeficiente não é uma propriedade intrínseca do material e por isso sofre alterações com a variação das condições (AMENDOLA *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2007 e 1998; GALLART-JORNET, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2006; BROD *et al.*, 1999). Para as condições testadas as variações obtidas do D_{ef} foram mínimas variando dentro do intervalo compreendido entre $0,81 \cdot 10^{-10}$ e $5,13 \cdot 10^{-10} m^2/s$, e encontram-se em conformidade com os resultados obtidos por Boeri *et al.* (2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b), NGUYEN *et al.* (2010), Park *et al.* (2007), Gallart-Jornet (2007); Oliveira *et al.*, 2006; Mujaffar *et al.* (2005), García-Pérez (2005), Panagiotto (2004) e Peters (1975 e 1968).

Como a temperatura do ar de secagem e a espessura da amostra foi considerada constante em todas as experiências não é possível fazer-se observações de acordo com outros autores, em que se afirma que difusividade efetiva está diretamente relacionada com o aumento da temperatura e da espessura da amostra (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b; AMENDOLA *et al.*, 2007; PARK *et al.*, 2007 e 1998; GALLART-JORNET, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2006; BROD *et al.*, 1999).

6.1.3 Otimização e simulação do teor local de água no interior do produto

Com base nos valores do coeficiente de difusividade efetiva que foi considerado constante ao longo do processo de secagem para cada um dos casos analisados foram simulados os perfis do teor local de água (razão local de humidade) no interior do produto em que não se verificou diferenças relevantes, ou seja, o comportamento do teor local de água no interior da amostra é semelhante em todas as situações simuladas.

As representações gráficas da variação do local de água mostram que, à superfície, o teor local humidade de equilíbrio é atingido quase instantaneamente logo no início da secagem. Este facto não é tanto um resultado, mas sim uma consequência das condições de fronteira impostas ao modelo que subestima o teor de humidade na superfície do produto. No entanto, para posições interiores o teor local de água varia de um modo mais lento e progressivo. Os gráficos indicam que o teor local de água no interior do produto diminui de uma forma exponencial tanto no tempo como no espaço.

6.2 Ajuste dos modelos de secagem com base nos parâmetros estatísticos

Ao comparar-se os ajustes dos modelos semi-empíricos simulados com as curvas de secagem experimentais, é possível perceber, qual ou quais, dos modelos que apresentam maior concordância entre os valores experimentais e os valores otimizados. Para as três combinações de humidade relativa e as duas de velocidade do ar de secagem observa-se que os modelos apresentam coeficientes de correlação linear (r) entre os valores de 0,8826 e 0,9991 indicando uma estimativa satisfatória dos valores experimentais. Além disso, apresentou-se também os coeficientes de determinação de Pearson (r^2) que se

encontra entre os valores de 0,8826 e 0,9991 apresentando uma variação global estimada satisfatória. Por fim calculou-se os desvios-padrão corrigidos (s_c) que variam entre os valores de 0,0111 e 0,1249 sugerindo desvios mínimos.

Quando se analisa os modelos individualmente para cada uma das experiências verifica-se um menor ajuste aos dados experimentais para os modelos semi-empíricos Midilli e Kuck (11), o de Thompson (13) e o modelo empírico de Wang e Singh (14).

O melhor ajuste obtido, quando se analisa apenas a variação da humidade relativa, é para os modelos: i) Difusão por Aproximação e Verna com parâmetros estatísticos semelhantes, $r = 0,9964$, $r^2 = 0,9929$ e $s_c = 0,0188$ ($HR = 55 \%$); ii) Henderson e Pabis Modificado com um $r = 0,9945$, $r^2 = 0,9890$ e um $s_c = 0,0252$ ($HR = 60 \%$) e; iii) o Logarítmico com um $r = 0,9991$, $r^2 = 0,9983$ e um $s_c = 0,0111$ ($HR = 65 \%$). Para a variação da velocidade com humidade relativa de 60 % os modelos que melhor satisfizeram os critérios foram os modelos: i) o Logarítmico com um $r = 0,9979$, $r^2 = 0,9958$ e um $s_c = 0,0167$ ($v = 2 \text{ m/s}$) e; ii) o Henderson e Pabis Modificado com parâmetros estatísticos semelhantes com um $r = 0,9945$, $r^2 = 0,9890$ e $s_c = 0,0252$ ($v = 3 \text{ m/s}$).

A partir das observações anteriores, percebe-se que os modelos matemáticos avaliados apresentaram coeficientes de correlação linear (r) superior a 0,9945 %, coeficientes de determinação de Pearson (r^2) com uma coincidência dos valores estimados superior a 98,90 % e com um desvio padrão corrigido (s_c) em que a dispersão é inferior a 0,0252 % indicando, de acordo com Boeri *et al.* (2011a, 2011b, 2010, 2009a e 2009b), uma representação satisfatória do fenómeno em estudado.

6.2.1 Retas de precisão para os modelos com melhor ajuste

As retas de precisão representam o ajuste entre os valores observados e os simulados que teoricamente deveriam apresentar um declive igual à unidade, mas esta precisão teórica raramente se observa e nunca acompanha todo o modelo. Contudo, os resultados indicam que existe um intervalo de tempo em que esse ajuste é maior tornando as estimativas mais

fiáveis. Os resultados sugerem uma tendência de dispersão dos valores estimados que é mais acentuada nos períodos inicial e final do processo de secagem, o que reforça o anteriormente descrito que nem todos os modelos preveem adequadamente a remoção de humidade no início do processo de secagem, com exceção para o modelo de Henderson e Pabis Modificado (AKPINAR *et al.*, 2008; VIJAYARAJ *et al.*, 2006; MOHAPATRA *et al.*, 2005 e ERTEKIN *et al.*, 2004). Assim, os intervalos de melhor aproximação, para as diferentes condições experimentais, encontram-se descritos na Tabela 6.2 e mostram que o intervalo com os menores desvios que se localizam entre as 8 e as 41 h de secagem. Este intervalo poderá ser aplicado a todos os modelos selecionados para a representação do processo de secagem. Os resultados da simulação mostram que o tempo necessário para se atingir a humidade de equilíbrio do bacalhau encontram-se próximos dos valores experimentais das 70 h.

Tabela 6.2 – Intervalo de melhor aproximação das retas de precisão e a respetiva razão de humidade inicial e final, nesses intervalos de tempo.

Condições experimentais			Intervalo de estimação onde o erro nas retas de precisão é menor					
T (°C)	HR (%)	v (m/s)	t (h)		X_{bh} (%)		$X^*(-)$	
			Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
20	55	3	8	46	52,73	36,96	0,7367	0,2808
20	60	2	0	42	62,70	37,99	0,9876	0,2755
20	60	3	0	47	65,31	34,96	0,9439	0,1750
20	65	3	0	41	56,56	36,65	0,9810	0,2881

Apesar dos modelos analisados para simulação do comportamento de secagem de bacalhau salgado verde apresentarem, em geral, boa concordância com os dados experimentais, a sua validade encontra-se limitada às condições experimentais sob as quais os dados experimentais foram obtidos, isto é, para cada conjunto de dados experimentais o modelo que melhor simula o respetivo processo de secagem é, como já foi previamente referido, diferente para cada caso. Assim, para os materiais biológicos não existe uma modelação única que sirvam de referência, ou seja, existem vários modelos possíveis consoante produto e as condições e processo de secagem (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a, 2009b; PARK *et al.*, 2007; OLIVEIRA *et al.*, 2006).

Este facto tem sido reportado por diferentes autores para a secagem convectiva a ar e em diversos produtos alimentares (BOERI *et al.*, 2011a, 2011b, 2010, 2009a 2009b; OLIVEIRA *et al.*, 2006; JÚNIOR *et al.*, 1999; BROOKER *et al.*, 1992). No entanto, os resultados evidenciam que o modelo Logarítmico é ainda o que melhor simula o fenómeno de secagem do bacalhau salgado verde, independentemente das condições experimentais, com um coeficiente de correlação linear (r) de 0,9991 %, com um coeficiente de determinação de Pearson (r^2) de 99,83 % e com um desvio padrão corrigido (s_c) em que a dispersão é inferior a 0,0111 %, o que se encontra de acordo como os resultados obtidos por diversos autores para diferentes produtos alimentares (AKPINAR *et al.*, 2008; JAIN *et al.*, 2006; MIDILLI *et al.*, 2003).

Capítulo 7

Conclusões e Perspetivas Futuras

Neste trabalho foi realizado um estudo de modelação e simulação de secagem por comparação de resultados simulados com dados experimentais. Procurou-se deste modo, obter ferramentas de natureza preditiva que antecipem o comportamento do pescado e que contribuam para a otimização da secagem, através da definição de parâmetros de controlo adequados. Neste capítulo serão apresentadas as conclusões gerais do trabalho e perspetivas futuras.

- Por análise dos dados cedidos constatou-se, como seria de esperar para materiais biológicos, que não existe período de taxa de secagem constante, apresentando os mesmo apenas o período de taxa decrescente, ou seja, o mecanismo físico predominante no interior do produto ao longo do processo da cinética de secagem é a transferência de água por difusão.
- A análise dos parâmetros estimados para cada um destes modelos mostra que a variação destes seguem tendências de acordo com as condições experimentais, mas não existe uma consistência de variação mediante as condições experimentais analisadas.
- A magnitude da constante do modelo de secagem k , que representa o efeito das condições externas de secagem, apresenta valores mais elevados para uma menor humidade relativa do ar de secagem. No que respeita à velocidade do ar de secagem verifica-se um aumento do parâmetro k à medida que a velocidade do ar aumenta de 2 para 3 m/s .
- Com base nos dados estimaram-se os coeficientes de difusividade efetiva, para cada uma das experiencias, utilizando a Lei de Fick. Os valores de difusividade efetivas estimados para o processo de secagem variaram entre $3,81 \cdot 10^{-10}$ e $5,32 \cdot 10^{-10} m^2/s$, apresentando variações ligeiras entre si e para o efeito de simulação do teor local de água no interior do produto foram considerados

constantes durante o processo de secagem em cada um das experiências, simplificando assim a descrição do processo.

- A partir destes coeficientes otimizaram-se os perfis do teor local de água (razão de humidade) no interior do produto, em função do tempo e da espessura, tendo em consideração fatores como o teor de água inicial, final e de equilíbrio. Quanto à distribuição do teor local de água constatou-se que não existem diferenças relevantes, ou seja, a distribuição de água no interior da amostra é semelhante para todas as condições computacionais simuladas.
- De uma forma geral, os gráficos resultantes da simulação computacional recorrendo à solução analítica segunda Lei de Fick e aplicando-se uma série de cinco termos, mostram que o teor local de água no interior do produto diminui de uma forma exponencial tanto no tempo como no espaço.
- Pela análise dos parâmetros estatísticos confirmou-se que não existe um modelo único que satisfaça a correta previsão do comportamento da secagem do pescado, em todas as condições experimentais. No entanto, existem um ou mais modelos que mais se aproximam dos dados experimentais para cada conjunto de condições termodinâmicas, ou seja, cada modelo apenas é válido nas condições experimentais nas quais os dados foram obtidos.
- Assim os modelos que apresentaram os valores mais elevados do coeficiente de correlação linear (r), de determinação de Pearson (r^2) e os menores desvios padrão corrigidos (s_c) foram os modelos de Difusão por Aproximação, de Verna, Logarítmico, de Henderson e de Pabis Modificado.
- Ainda foi possível verificar que com modelos semi-empíricos contendo três parâmetros se obtiveram melhores ajustes na modelação do processo de secagem, com menores desvios.
- Os resultados indicam ainda que a tendência de dispersão dos valores é mais acentuada no período inicial e final do processo de secagem. Assim, os intervalos de melhor aproximação são os do período intermédio, entre as 8 e as 46 h, de secagem, aplicável a todos os modelos selecionados.

- Alguns modelos não são capazes de prever adequadamente o teor humidade inicial, ou seja, o modelo afasta-se dos valores experimentais. As simulações apresentam uma variação, indicando que o modelo subestima a taxa de evaporação, comparativamente aos dados experimentais.
- O modelo Logarítmico, com três parâmetros, apresentou o melhor ajuste global, tanto ao nível dos parâmetros estatísticos (r , r^2 e s_c), como nas retas de precisão e nas diversas condições experimentais.

Com o objetivo de melhorar a concordância na modelação e simulação do processo de secagem e quantificar a sua influência no processo de secagem deverá considerar-se a utilização de modelos semi-empíricos incorporando parâmetros que permitam contemplar a influência das condições exógenas, como a velocidade, a humidade relativa e a temperatura do ar de secagem.

Capítulo 8

Contribuição e Limitações do Estudo

O interesse do ponto de vista industrial da aplicabilidade dos modelos semi-empíricos resultantes da simulação é permitir aliar a simplicidade destes modelos a uma precisão na previsão do comportamento dos materiais e assim, fornecer indicações úteis quanto à direção da escolha dos parâmetros de secagem que o otimizam. Deste modo, concluí-se que a aplicação de modelos matemáticos é um instrumento importante para melhorar e compreender o processo de secagem convectiva de produtos alimentares. A compreensão dos parâmetros e fatores que influenciam o processo de secagem e a forma como estes se comportam nas diversas condições termodinâmicas, permitirá aperfeiçoar um modelo que se ajuste e preveja cada vez melhor o fenómeno em estudo.

Os métodos semi-empíricos oferecem um compromisso entre a teoria e a aplicação, sem contudo, reproduzirem toda a complexidade do fenómeno de secagem. Apesar dos modelos apresentarem uma boa representação do fenómeno de secagem, a sua utilização prática é limitada uma vez que a validade dos modelos só pode ser atestada para um conjunto das condições experimentais. Além destes aspetos não se consideraram, para efeitos de estudo, as irregularidades na textura do produto, ao nível da micro e macroestrutura do músculo do bacalhau salgado verde, bem como a influência do sal no processo de secagem.

Bibliografia

AFZAL, T. M.; ABE, T. – Simulation of moisture changes in barley during for infrared radiation drying. Computers and Electronics in Agriculture. Vol. 26, n.º 2 (2000), p. 137-145. [Consult. 24 Abr. 2011]. Disponível na internet: <URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

AIB - Associação dos Industriais do Bacalhau, Aveiro. - CADERNO DE ESPECIFICAÇÕES E OBRIGAÇÕES DO PRODUTO BACALHAU DE CURA TRADICIONAL PORTUGUESA. [Consult. 27 Out. 2011]. Disponível em WWW:<URL:http://www.gpp.pt/Valor/CE_Bacalhau.pdf>.

AKPINAR, E. K. [et al.] – Mathematical modelling of thin layer drying process of long green pepper in solar dryer and under open sun. Energy Conversion and Management. Vol. 49, n.º 6 (2008), p. 1367–1375. [Consult. 28 Abr. 2011]. Disponível em WWW:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2008.01.004>>.

AMENDOLA, M. [et al.] – Mathematical methodologies for calculating the mass diffusion coefficient of bananas during drying. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Vol. 11, n.º 6 (2007), p. 623-627. [Consult. 13 Dez 2011]. Disponível em WWW:<URL:<http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662007000600011>>. ISSN 1807-1929

UEBERSCHAER, B. – *Gadus morhua*. Fishbase.org. Picture (Gamor_ua.jpg), n.º 8 (2005), p. . [Consult. 10 Jan 2011]. Disponível em WWW:<URL:<http://www.fishbase.org/summary/speciessummary.php?genusname=Gadus&speciesname=morhua>>.

AZEVEDO, Edmundo Gomes; ALVES, Ana Maria – ENGENHARIA DE PROCESSOS DE SEPARAÇÃO: Ensino da Ciência e da Tecnologia - 27.ª ed. Lisboa: IST PRESS, Editora Universitária do Instituto Superior Técnico, 2010. ISBN: 978-972-8469-80-1.

BABALIS, S. J.; BELESSIOTIS, V. G. –Influence of the drying conditions on the drying constants and moisture diffusivity during the thin-layer drying of figs. Journal of Food Engineering. Vol. 65, n.º 3 (2004), p. 449-458 . [Consult. 28 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2004.02.005>>.

BEJAN, Adrian – Convection heat transfer. 2ª ed. New York: John Wiley, cop. 1995. XXIX, 623 p.: il.. ISBN 0-471-57972-6.

BEJAN, A.; KRAUS, L.; LAN D. – Heat Transfer Handbook. 2ª ed. .New York: John Wiley & Sons, 2003. ISBN 978-0-471-39015-2.

BELLAGHA, S.; AMAMI, E.; FARHAT, A; KECHAOU, N –Drying kinetics and characteristic drying curve of lightly salted sardine (*Sardinella aurita*). Drying Technology. Vol. 20, n.º 7 (2002), p. 1527-1538. [Consult. 29 Jul. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.jfoodeng.2005.12.008>>

BELLAGHA, S.; AMAMI, E.; FARHAT, A; KECHAOU, N – Isothermes de désorption de la sardine (*Sardinella aurita*) légèrement salée. Journal: Sciences des Aliments – SCI-ALIMENT. Vol. 27, n.º 6 (2007a), p. 439–453. [Consult. 29 Jul. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.3166%2Fsd.27.439-454>>.

BELLAGHA, S.; AMAMI, E.; FARHAT, A; KECHAOU, N – Studies on salting and drying of sardine (*Sardinella aurita*): Experimental kinetics and modeling. Journal of Food Engineering. Vol. 78, n.º 3 (2007b), p. 947–952. [Consult. 29 Jul. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.008>>.

BIHERCZ, G, [et al.] –Semi-Empirical Model of Convective Drying with Wide Range Layer Depth Validity. Drying Technology. Vol. 24, n.º 9 (2006), p. 1165 - 1172. [Consult. 29 Jul. 2010].Disponível na internet:<URL:[http:// dx.doi.org/10.1080/07373930600777942](http://dx.doi.org/10.1080/07373930600777942)>.

BOERI, C.; SILVA, F. N. [et al.] – Predicting the drying kinetics of salted codfish (*Gadus morhua*): semi-empirical, diffusive and neural network models. International Journal of Food Science and technology. Vol. 46, n.º 3 (2011a), p. 509-515. [Consult. 24 Jul. 2011] Disponível na internet:<URL:<http://doi:10.1111/j.1365-2621.2010.02513.x>>.

BOERI, C.; SILVA, F. N. [et al.] –USE OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS FOR PREDICTION OF CODFISH DRYING OPTIMAL PARAMETERS. G. J. P&A Sc and Tech.Vol. v01i2 , n.º (2011b), p. 1-14. [Consult. 24 Jul. 2011] Disponível na internet:<URL:[http://gipast.com/Documents/Volumes/Vol%201%20iss%202%20SO/gipast2011v1i2\(1\).pdf](http://gipast.com/Documents/Volumes/Vol%201%20iss%202%20SO/gipast2011v1i2(1).pdf)>. ISSN:2249-7188.

BOERI, C.; SILVA, F. N. [et al.] – Salted codfish drying kinetics: utilization of a semi-empirical simulation model. 11th Pan-American Congress of Applied Mechanics, Foz do Iguaçu, Brazil. Vol., n.º (2010), p. . [Consult. 24 Jul. 2011] Disponível na internet:<URL: <http://www.set.eesc.usp.br/pacam2010/proceedings/papers/area9-generalInterest/PAC0120-BoeriC.pdf>>.

BOERI, C.; SILVA, F. N. [et al.] – Utilização de modelos semi-empíricos na simulação da secagem de bacalhau. III Conferência Nacional em Mecânica dos Fluidos, Termodinâmica e Energia (MEFTE) - Bragança – Portugal. Vol., n.º (2009b), p. .[Consult. 24 Jul. 2011] Disponível na internet:<URL:<http://193.136.195.77/mefte09/dados/artigos.xml>>.

BOERI, C.; SILVA, F. N. [et al.] – MODELAÇÃO DA SECAGEM DO BACALHAU SALGADO VERDE. TEMA - Centro de Tecnologia Mecânica e AutomaçãoCentro. Vol., n.º (2009a), p. .[Consult. 24 Jul. 2011] Disponívelnainternet:<URL:http://www.drapc.minagricultura.pt/base/geral/files/tema_secagembacalhausalga doverde.pdf>.

BRENNAN, J.G. – A mathematical model of simultaneous heat and moisture transfer during drying of pottao. Journal of Food Engineering. Vol. 24, n.º (1980), p. 47-60 .[Consult. 24 Jul. 2011] Disponível na internet:<URL:<http://pt.scribd.com/doc/25366431/Food-Processing-Handbook>>.

BROD, F. P. R.; PARK, K. J; OLIVEIRA, R. A. – Modelos Matemáticos para Representar a Secagem de Raiz de Chicória. Engenharia Agrícola, Jaboticabal-SP. Vol. 23,, n.º 2 (2003), p. 354-363. [Consult. 24 Jul. 2011] Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162006000100020>>.

BROOKER, D. B.; BAKKER-ARKEMA, F. W.; HALL, C. W. – Drying and storage of grains and oilseeds. Westport: The AVI Publishing Company, 1992. [Consult. 24 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL:http://books.google.com.br/books?hl=pt-PT&lr=&id=qx-BaufhXKoC&oi=fnd&pg=PR9&dq=+Drying+and+storage+of+grains+and+oilseeds&ots=X3U_LPm7M9&sig=oxUvrNBulusLSFLaDPCMgu5xun8>.

BROUGHTON, D. B. – Drying of Solids - Prediction of Critical Moisture Content. Industrial & Engineering Chemistry. Vol. 37, n.º 12 (1945), p. 1184-1185. [Consult. 23 Jul. 2011] Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>. ISSN 0019-7866.

BUCKINGHAM, E. – Studies on the movement of soil moisture. Washington, D. C: Bureau of Soils, 1907. [Consult. 24 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://doi:10.2136/vzj2007.0080>>.

CARVALHO, C. M. – Determinação experimental da cinética de secagem de um material biológico. Aveiro: [S.n.], 2007. Relatório Final de Conclusão de Curso, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro.

CATADINI, C. T. – Engenharia de Alimentos II. [Consult. 12 Dez. 2010]. Disponível na internet:<URL:http://sites.poli.usp.br/d/pqi2530/alimentos/PQI2530_Secagem_2010.pdf>.

CHARM, Stanley E. – Fundamentals of Food Engineering. 3ª ed. Edição. AVI Publishing Co. Inc.: Westport, CT, 1978. [Consult. 25 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://books.google.pt/books?id=AdUAAAAMAAJ&q=inauthor:%22Stanley+E.+Charm%22&dq=inauthor:%22Stanley+E.+Charm%22&hl=pt-PT&sa=X&ei=bUC-UMXuMYKKhQeu-4D4CA&ved=0CDQQ6AEwAQ>>.

CRANK, J. – The Mathematics of Diffusion.. 2nd edition. Oxford: Science Publications, 1975.

DAUDIN, J. D. – Calcul des cinétiques de séchage par l'air chaud des produits biologiques solides. *Sciences des Aliments Institut*. Vol. 3, n.º (1983), p. 1-36. [Consult. 24 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://www.cifst.ca/default.asp?french=true>>.

Decreto-Lei n.º 25/2005 de 28 de Janeiro. *Diário da República n.º 20/2005 – I Série A*. Ministério da Agricultura, Pescas e Florestas. Lisboa.

DIAMANTE, L. M.; MUNRO, P.A. – Mathematical modelling of the thin layer solar drying of sweet potato slices. *Solar Energy*. Vol. 51, n.º (1993), p. 271–276. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

DIAS, Américo Henriques – *Optimização da secagem de produtos agro-alimentares*. Aveiro: Universidade de Aveiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2008. Tese de mestrado.

DIAS, J. F.; FILIPE, J. C.; MENEZES, R.; GUERREIRO, V. – A saga do "Fiel Amigo". As indústrias portuguesas do bacalhau. *Economia Global e Gestão*. Lisboa: INDEG-ISCITE. Vol. VI N.º 1 (2001), p. 103-117. ISSN 0873-7444. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://hdl.handle.net/10071/808>>.

DOMÍNGUEZ, J. M. –Drying. *Comprehensive Biotechnology (Second Edition) Engineering. Fundamentals of Biotechnology*. Vol. 2, n.º (2011), p. 727-735. [Consult. 24 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-088504-9.00129-X>>.

DRAPER, N. R.; SMITH, H - Applied regression analysis. 3ª ed. New York.: J. Wiley, 1998.

EFREMOV, G [et al.] – Approach to calculation time-dependent moisture diffusivity for thin layered biological materials. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. Vol. 35, n.º 9 (2008), p. 1069-1072. [Consult. 19 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2008.07.007>>.

ERTEKIN C., YALDIZ O. – Drying of eggplant and selection of a suitable thin layer drying model. *Journal of Food Engineering*. Vol. 63, n.º (2004), p. 349-359. [Consult. 22 Jan. 2011].Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2003.08.007>>.

FORTES, M.; OKOS, M. R. – Non-equilibrium thermodynamics approach to heat and mass transfer in corn kernel. *Transactions of ASAE*. Vol. 22, n.º 3(1981), p. 761-769. [Consult. 25 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:[>.](http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=34335&t=2&redir=&redirType=)

GALLART-JORNET, L. [et al.] – A comparative study of brine salting of Atlantic cod (*Gadus morhua*) and Atlantic salmon (*Salmo salar*). *Journal of Food Engineering*. Vol. 79, n.º 1 (2007), p. 261-270. [Consult. 17 Jun. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016%2fj.jfoodeng.2006.01.053>>.

GARCÍA-PÉREZ, J. V. [et al.] – Effect of drying air temperature on heat pump fluizied bed drying of cod fish. *Association Française de Séchage pour l'Industrie et l'Agriculture - AFSIA*. (2005). [Consult. 25 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://folk.ntnu.no/tme/Jose-AFSIA-2005.pdf>>.

GHAZANFARI, A.; EMAMI, S.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. – Thin-Layer Drying of Flax Fiber: I. Analysis of Modeling Using Fick's Second Law of Diffusion. Drying Technology. Vol. 24, n.º 12 (2006), p. 1631-635. [Consult. 19 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1080/07373930601031430>>.

GHAZANFARI, A.; EMAMI, S.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. – Thin-Layer Drying of Flax Fiber: II. Modeling Drying Process Using Semi-Theoretical and Empirical Models. Drying Technology. Vol. 24, n.º 12 (2006), p. 1637-1642. [Consult. 19 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1080/07373930601031463>>.

GHAZANFARI, A.; EMAMI, S.; TABIL, L. G.; PANIGRAHI, S. – Thin-Layer Drying of Flax Fiber: III. - Layer Drying of Flax Fiber: I. Analysis of Modeling Using Fick's Second Law of Diffusion. Drying Technology. Vol. 24, n.º 12 (2006), p. 1631-1635. [Consult. 19 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1080/07373930601031430>>.

GJERTSEN, K. R. – Klippfisk Bacalao made in Kristiansund, salted and dried cod, produced in Norway. Wikipediaatpédia. (2007). [Consult. 08 Jun. 2011]. Disponível na internet:<URL:http://en.wikipedia.atpédia.com/en/articles/k/l/i/Image~Klippfisk.jpg_b558.html#file>.

GOYAL, R. J.; MUJJB, O.; BHARGAVA, V. K. – Mathematical Modeling of Thin Layer Drying Kinetics of Apple in Tunnel Dryer. International Journal of Food Engineering. Vol. 4, n.º 8 (2008). [Consult. 25 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.2202/1556-3758.1233>>. ISSN (Online) 1556-3758.

HALL, C. W.. The evolution and utilization of mathematical models for drying. Mathematical Modeling, New York, v.8 p.1-6, 1987.

HENDERSON, S. M. – Progress in developing the thin layer drying equation. Transactions of the ASAE. Vol. 17, n.º 6 (1974), p. 1167-1172. [Consult. 26 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=37052&t=2&redir=&redirType=>>>.

HENDERSON, S.M.; PERRY, R.L.. Agricultural Process Engineering. Vol. , n.º (1976.), p. 302-309. [Consult. 26 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=37052&t=2&redir=&redirType=>>>.

HEREDIA, A.; ANDRÉS, A.; BETORET, N.; FITO, P. – Application of the SAFES (systematic approach of food engineering systems) methodology to salting, drying and desalting of cod. Journal of Food Engineering. Vol. 83, n.º 2 (2007), p. 267-276. [Consult. 03 Fev. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.02.025>>. ISSN 0260-8774.

HUKILL, W. V. – Grain drying. In Storage of Cereal Grains and Their Products. American Association of Cereal Chemistry. Vol. , n.º (1954), p. 60–65. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

HUKILL, W.V. – Basic principles in drying corn and grain sorghum. Agricultural Engineering. Vol. 28, n.º (1947), p. 335-338. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

HUKILL, W.V. Fundamentals. In: Physiological factors in drying and storing farm crops. Atlanta: ASHRAE Handbook, 1989.

INCROPERA, F. P. - Fundamentals of Heat and Mass Transfer. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0470088400.

ISMAIL, M.N.; WOOTON M. – Fish salting and drying: A review. ASEAN Food Journal. Vol. 7, n.º 4 (1992), p. 175-183. [Consult. 28 Jul 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.fbp.2010.06.002>>.

- JAIN, D – Determination of Convective Heat and Mass Transfer Coefficients for Solar Drying of Fish. Biosystems Engineering. Vol. 94, n.º 3 (2006), p. 429-435. [Consult. 28 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2006.04.006>>.
- JAIN, D; PATHARE, P. B. – Study the drying kinetics of open sun drying of fish. Journal of Food Engineering. Vol. 78, n.º 4 (2007), p. 1315-1319. [Consult. 28 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.12.044>>.
- JASON, A. C. – A study of evaporation and diffusion Process in the drying of fish muscle. Fundamentals Aspects of the Dehydration of Foodstuffs. The society of Chimecal Industry. Vol. ., n.º (1958), p. 103–135. [Consult. 29 Out. 2010]. Disponível na internet:< URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.
- JORNAL UA ONLINE. Jornal Digital da Universidade de Aveiro. ROTAS DE INVESTIGAÇÃO SOBRE O MAR, Indústria transformadora do pescado – optimização de processos. [Consult. 12 de Dez. 2010]. Disponível na internet:<URL:http://uaonline.ua.pt/upload/med/med_1566.pdf>.
- JASON, A. C. – Drying and dehydration. In G. Borgstrom (Ed.). Fish as food. Vol. . 3, n.º (1965), p. 1–54. [Consult. 29 Out. 2010]. Disponível na internet:< URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.
- JÚNIOR, P. C. A. [*et al.*] – COMPARAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS PARA DESCRIÇÃO DA CINÉTICA DE SECAGEM EM CAMADA FINA DE SEMENTES DE FEIJÃO. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental. Vol. 3, n.º 3 (1999), p. 349-353. [Consult. 07 Jun. 2011]. Disponível na internet:<URL:[http:// www.agriambi.com.br/revista/v3n3/349.pdf](http://www.agriambi.com.br/revista/v3n3/349.pdf)>.
- KAROGLOU, M. [*et al.*] - Drying Kinetics of Some Building Materials. Drying Technology: An International Journal. Vol. 23, n.º 1 (2005), p. 305-315. [Consult. 30 Out. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322005000200006>>. ISSN 0737-3937.
- KEEY, R. B. - Drying Principles and Practice. Oxford: Pergamon Press, 1972.
- KEMP, I. C. [*et al.*] – Methods for processing experimental drying kinetics data. Drying Technology. Vol. 19, n.º 1 (2001), p. 15-34. [Consult. 07 Jun. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://paginas.fe.up.pt/~sereno/publ/01DT.pdf>>.
- KIRANOUDIS, C. T. [*et al.*] – Heat and mass transfer model building in drying with multiresponse data. International Journal of Heat and Mass Transfer. Vol. 38, n.º 3 (1995), p. 1315-1319. [Consult. 20 Fev. 2011]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016%2f0017-9310\(94\)00166-S](http://dx.doi.org/10.1016%2f0017-9310(94)00166-S)>.
- KITUU, G.M [*et al.*].– Thin layer drying model for simulating the drying of Tilapia fish (*Oreochromis niloticus*) in a solar tunnel dryer. Journal of Food Engineering. Vol. 98, n.º (2010), p. 325-331. [Consult. 28 Set. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://doi.10.1016/j.jfoodeng.2010.01.009>>.
- KRISCHER, O. – Drying of higroscopic capillary porous solidas. A theoretical approach. Journal of Heat and Mass transfer. Vol. 16, n.º (1973), p. 293-302. [Consult. 14 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.
- LEWICKI, P. P. –DRYING. Encyclopedia of Meat Sciences. (2004), p. 402–411. [Consult. 19 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/B0-12-464970-X/00151-3>>.
- LEWIS, W. K. – The Rate of Drying of Solid Materials. Journal of Industrial & Engineering Chemistry. Vol. 13, n.º 5 (1921), p. 427-432. [Consult. 26 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://doi:10.1021/ie50137a021>>. ISSN 0095-9014.

LIMA, A. G. B.; NEBRA, S. A - MODELOS CONCENTRADOS DE TRANSFERÊNCIA DE CALOR E MASSA APLICADOS A CORPOS COM FORMA ARBITRÁRIA. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA MECÂNICA, 2000, NATAL. [Consult. 02 Ago. 2011]. Disponível na internet:<URL: <http://www.ipen.br/biblioteca/cd/conem/2000/MC9446.pdf>>.

LIMA, L. A. – Análise de Modelos Matemáticos que Predizem a Secagem de Fatias de Goiaba Tipo Paloma. Em II Congresso Nacional de Engenharia Mecânica, João Pessoa, PB, Brasil, 12-16 de Agosto, (2002). [Consult. 02 Ago. 2011]. Disponível na internet:<URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

LOPEZ, A. M. [et al.]. – A Simulation of deep bed drying of hazelnuts. Drying Technology. Vol. 16, n.º 3–5 (1998), p. 651–665. [Consult. 01 Ago. 2011] Disponível na internet:<URL: <http://doi:10.1080/07373939808917428>>.

MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z.; KIRANOUDIS, C. T. – Modeling, simulation and design of convective industrial dryers. Drying Technology. Vol. 16, n.º 6 (1998), p. 993-1026. [Consult. 02 Ago. 2011]. Disponível na internet:<URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

MARINOS-KOURIS, D.; MAROULIS, Z. B. – Transport Properties in the Drying of Solids. In: Handbook of Industrial Drying, Third Edition. CRC Press, 2009. ISBN 978-1-57444-668-5. Chapter 4. Transport Properties in the Drying of Solids.

HAHN & VALENTINE – MATLAB: Essential Matlab for Engineers and Scientists. 4th Edition. Academic Press 04 Dec 2009. ISBN ISBN: 9780080952116.

The Mathworks Inc. – Matlab: The Language of Technical Computing, Technical Manuals. The Mathworks Inc., USA, 2009.

MIDILLI, A. [et al.] – A new model for single-layer drying. Drying Technology. Vol. 20, n.º 7 (2002), p. 1503-1513. [Consult. 26 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL: <http://DOI:10.1081/DRT-120005864>>.

MIDILLI, A. [et al.] – Mathematical modeling of thin layer drying of pistachio by using solar energy. Energy Conversion and Management. Vol. 44, n.º 7 (2003), p. 1111-1122. [Consult. 26 Jul. 2011]. Disponível na internet:<URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00099-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00099-7)>.

MOHAPATRA, D. [et al.] – A thin layer drying model of parboiled wheat. Journal of Food Engineering. Vol. 66, n.º 4 (2005), p. 513- 518. [Consult. 29 Out 2010]. Disponível na internet:<URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.023>>.

MOLNÁR, K.Y. – Experimental Techniques in Drying. In: Handbook of Industrial Dryin. Third Edition. CRC Press. Vol. , n.º (2009.), p. - . [Consult. 13 Dez 2010]. Disponível na internet:<URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>. ISBN 978-1-57444-668-5

MUJAFFAR, S. [et al.] – The air drying behavior of shark fillets. Canadian Society for Bioengineering / Société Canadienne de Génie Agroalimentaire et de Bioingénierie. Vol. 47, n.º 3 (2005), p. 11-21. [Consult. 1 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL: <http://www.bioeng.ca/publications/cbejournal?sobi2Task=sobi2Details&catid=34&sobi2Id=866>>. Paper ID: c0337

MUJAFFAR, S. [et al.] 15th International Drying Sympomsium (IDS 2006) Budapest, Hungary, 20.23 August 2006

MUJAFFAR, S. [et al.] – The Effect of Temperature on the Driyng Characteristics of Salted Sarhk Fillets. The West Indian Journal of Engineering. Vol. 33, n.º 1; 2 (2011), p. 19-25. [Consult. 09 Jan. 2011]. Disponível na internet:<URL: http://sta.uwi.edu/eng/wije/vol3301-2_jan2011/documents/SaltedSharkFillets.pdf>. ISSN 0511-5728

MUJUMDAR, A. S. - Innovation and globalization in drying R & D. In: 15th International Drying Symposium (IDS 2006). Budapest, Hungary. Gödöllo: Szent István, 2006. Vol. A, p. 3-17.

MUJUMDAR, ARUN S. - Principles, Classification, and Selection of Dryers. In: Handbook of Industrial Drying, Third Edition. CRC Press, 2009. ISBN 978-1-57444-668-5.

MULET, A. [et al.] – Drying of carrots: Drying models. Drying Technology. Vol. 7, n.º 3 (1989), p. 537-557. [Consult. 05 Feb 2011]. Disponível na internet: <URL: <http://DOI:10.1080/07373938908916620>>.

NGUYEN, T. A. – Estimation of effective diffusivity of pear tissue and cuticle by means of a numerical water diffusion model. Journal of Food Engineering. Vol. 72, n.º 1 (2006), p. 63-72. [Consult. 26 Jul. 2011]. Disponível na internet: <URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.11.019>>.

NGUYEN, T. A. [et al.] – THE EFFECTS OF STORING AND DRYING ON THE QUALITY OF CURED, SALTED COD. Final Project. Vol. , n.º (2007), p. - . [Consult. 26 Jul. 2011]. Disponível na internet: <URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

NGUYEN, M. V. [et al.] – Drying kinetics of salted cod in a heat pump dryer as influenced by different salting procedures. Asian Journal of Food and Agro-Industry. Vol. 4, n.º 1 (2010), p. 22-30. [Consult. 26 Jul. 2011]. Disponível na Internet: <URL: <http://www.ajofai.info/Abstract/Drying%20kinetics%20of%20salted%20cod%20in%20a%20heat%20pump%20dryer%20as%20influenced%20by%20different%20salting%20procedures.pdf>>. ISSN 1906-3040.

NICOLETI, J. F. [et al.] – Viscoelastic behavior of persimmons dried at constant air temperature. Journal of Food Science and Technology. Vol. 38, n.º 2 (2005), p. 143-150. [Consult. 23 Jul. 2011]. Disponível na internet: <URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2004.04.016>>.

OKOS, M.R. [et al.] – Food dehydration. In: Handbook of food engineering. Vol. , n.º (1992), p. - . [Consult. 01 Jul. 2011]. Disponível na internet: <URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699\(00\)00067-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-1699(00)00067-3)>.

OLIVEIRA, R. A.; OLIVEIRA, W. P; PARK, K. J. - Determinação da Difusividade Efetiva de Raiz de Chicória. Engenharia Agrícola, Jaboticabal – SP. Vol. 26, n. 1 (2006), p. 181-189. [Consult. 14 Dez. 2010]. Disponível na internet: <URL: <http://www.scielo.br/pdf/%0D/eagri/v26n1/30109.pdf>>.

OVERHULTS, D. D. [et al.] – Drying soybeans with heated air. American Society of Agricultural and Biological Engineers. Vol. 16, n.º 1 (1973), p. 112-113. [Consult. 29 Out. 2010]. Disponível na internet: <URL: <http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=37459&t=2&redir=&redirType=>>>.

ONUAA/FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations. Fisheries and Aquaculture Department. (2003). [Consult. 27 Set. 2011]. Disponível em: <URL: <http://www.fao.org/fi/publ/publ.asp>>.

ONUAA/FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations – Fisheries Circular n.º 815, Revision 6 – Prouction de Acuicultura 1986 – Rome, Julho 1994. Vol. , n.º (2007), p. . [Consult. 27 Set. 2011]. Disponível na internet: <URL: <http://www.fao.org/docrep/field/003/AB486P/AB486P00.htm>>.

OZDEMIR, M. [et al.] – The thin layer drier characteristics of hazelnut during roasting. J Food Engng. Vol. 42, n.º 4 (1999), p. 225-233. [Consult. 29 Set. 2011]. Disponível na internet: <URL: [http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(99\)00126-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(99)00126-0)>.

PAGE, G.- Factors influencing the maximum rates of air drying shelled corn in thin-layers. West Lafayette: Purdue University, Indiana, 1949. M.S.Thesis.

PAKOWSKI, Z.; MUJUMDAR, A. S. - Basic Process Calculations and Simulations in Drying. In: Handbook of Industrial Drying, Third Edition. CRC Press, 2009. ISBN 978-1-57444-668-5.

PANAGIOTO, N. M.; KROKIDA, M. K; MAROULIS, Z. B.; SARAVACOS, G. D – Moisture Diffusivity: Literature Data Compilation for Foodstuffs. International Journal of Food Properties. Vol. 7, n.º 2 (2004), p. 273-279. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1081/JFP-120030038>>.

PARK, K. J. - Estudo comparativo do coeficiente de difusão sem e com encolhimento durante a secagem. Campinas, Brasil: [S.n.], 1986. Tese Livre do Docência apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

PARK, K. J. – Diffusional model with and without shrinkage during salted fish muscle drying. Drying Technology. Vol. 16, n.º 3-5 (1998), p. 889-905. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[DOI:10.1080/07373939808917443](http://dx.doi.org/10.1080/07373939808917443)>.

PARK, K. J.; VOHNIKOVA, Z.; BROD, F. P. R. – Evaluation of drying parameters and desorption isotherms of garden mint leaves (*Mentha crispa* L.). Journal of Food Engineering. Vol. 51, n.º 3 (2002), p. 193-199. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(01\)00055-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(01)00055-3)>.

PARK, K J.; ANTONIO, G. C. – ANÁLISES DE MATERIAIS BIOLÓGICOS. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Agrícola. (2006). [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível em:<URL:http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/analise_matbiologico.pdf>.

PARK, K. J.; ANTONIO, G.C.; OLIVEIRA, R. A.; PARK, K. J. B. – Conceitos de processo e equipamentos de secagem. 121p. (2007). [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível em:<URL:http://www.feagri.unicamp.br/ctea/manuais/concproceqsec_07.pdf>.

PARK, K. J.; ARDITO, T. H.; ITO, A. P. K.; PARK, J. B.; OLIVEIRA, R. A; CHIORATO, M. – Effective Diffusivity Determination Considering Shrinkage by Means of Explicit Finite Difference Method. Drying Technology. Vol. 25, n.º 7 (2007), p. 1313-1319. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[http://DOI:10.1080/07373930701438873](http://dx.doi.org/10.1080/07373930701438873)>.

PARK, K. J. B.; PARK, K. J.; CORNEJO, Félix Emilio Prado; FABBRO, Inácio Maria Dal – CONSIDERAÇÕES TEMODINÂMICAS DAS ISOTERMAS. Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais. Vol. 10, n.º 1 (2008a), p. 83-94. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev101/Art1010.pdf>>. ISSN 1517-8595.

PARK, K. J. B.;- CONSTRUÇÃO DE UM SOFTWARE DE SIMULAÇÃO E SELEÇÃO DE EQUIPAMENTOS PARA PROCESSOS DE SECAGEM. Tese de Doutorado. (2008b), [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL: <http://www.deag.ufcg.edu.br/rbpa/rev101/Art1010.pdf>>. ISSN 1517-8595.

PARRY, J. L. – Mathematical modeling and computer simulation of heat and mass transfer in agricultural grain drying: A review. Journal of Agricultural Engineering Research. Vol. 32, n.º 1 (1985), p. 1-29. [Consult. 29 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/0021-8634\(85\)90116-7](http://dx.doi.org/10.1016/0021-8634(85)90116-7)>.

PECK, Roxy; OLSEN, Chris; DEVORE, Jay L – Multiple Regression Analysis. In Introduction to Statistics and Data Analysis. Belmont, CA, USA: Brooks/Cole, CANGAGE Learning, 2008. ISBN-10: 0495118737. Pt. 4, p. 749-2780.

PERUSSELLO, C. A. – Estudo dos Parâmetros de Processo e Modelagem Numérica da Secagem do Resíduo Sólido da Produção do Extrato Hidrossolúvel de Soja (Okara). Paraná, Brasil: [S.n.], 2009. Dissertação de mestrado apresentado à Faculdade de Engenharia e Ciências Térmicas, Pontifícia Universidade Católica do Paraná. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:http://www.biblioteca.pucpr.br/tede/tde_busca/processaArquivo.php>.

PETERS, G. R.; McDOUGAL, W. D. THE MECHANICAL DRYING OF LIGHT SALTED CODFISH. (1975). [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://www.dfo-mpo.gc.ca/Library/1142.pdf>>.

PETERS, G. R.. Experiments in mechanical drying of salted cod. Project report 22. Canada. Dept. of Fisheries. Industrial Development Service. (1968). [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://www.dfo-mpo.gc.ca/Library/1142.pdf>>.

PHILIP, J. R.; De VRIES, D. A - Heat and mass transfer in the biosphere. New York: John Wiley & Sons, 1957.

PINA, H. - Métodos Numéricos. McGraw-Hill, 1995.

PINHO, M. N.; PRAZERES, D. M. – FUNDAMENTOS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA: Ensino da Ciência e da Tecnologia - n.º 22.ª ed.. Lisboa: IST PRESS, Editora Universitária do Instituto Superior Técnico, 2008. ISBN: 978-972-8469-56-6.

PLUMB, O. A.; BROWN, C. A.; OLMSTEAD, B. – A. Experimental measurements of heat and mass transfer during convective drying of southern pine. Wood Science and Technology. Vol. 18, n.º 3 (1984.), p. 187-204. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://pt.scribd.com/doc/135206506/082479818X-f>>. Online ISSN 1432-5225.

PORTO EDITORA – Infopedia.pt. Dicionários e enciclopédia de língua Portuguesa. Local: Grupo Porto Editora, act. 2010. [Consult. 14 Dez. 2010]. Disponível na Internet <URL:<http://www.infopedia.pt>>.

QUEIROZ, D. M.. - CURSO À DISTÂNCIA EM SECAGEM DE PRODUTOS AGRÍCOLAS I. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA SECAGEM [Consult. 20 Jan. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://www.ebah.com.br/search?q=secagem+e+armazenamento+de+gr%C3%A3os>>.

QUEIROZ, M. R.; NEBRA, S. A. – Theoretical and experimental analysis of the drying kinetics of bananas. Journal of Food Engineering. Vol. 47, n.º 2 (2001), p. 127-132. [Consult. 20 Jan. 2011]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774\(00\)00108-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0260-8774(00)00108-4)>.

ROCA, E. [*et al.*] – Effective moisture diffusivity modelling versus food structure and hygroscopicity. Food Chemistry. Vol. 106, n.º 4 (2008), p. 1428-1437. [Consult. 28 Out. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.03.078>>.

ROCKLAND, L. B.; BEUCHART, L. R. Introduction of water activity: theory and applications to food. New York: Marcel Dekker, 1987.

RODRIGUES, I.; Noronha, J. Processamento Geral de Alimentos – Sumários 2007/2008. Licenciatura em Engenharia Alimentar 2007/08. Instituto Politécnico de Coimbra, Escola Superior Agrária, Licenciatura em Engenharia Alimentar, Introdução A engenharia Alimentar. [Consult. 20 Jan. 2011]. Disponível na internet:<URL:http://www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&frm=1&source=web&cd=21&ved=0CGIQFjAAOBQ&url=http%3A%2F%2Fwww.esac.pt%2Fnoronha%2Fpga%2F0708%2FAulaSecagem0708.pdf&ei=fULnxM4Sn4gTltInqCA&usg=AFQjCNFmlU6G_bzIMHONGilS2NXGhR8ZIA&sig2=QgiPBYYIL_Ca_mBbC30E9bSg>.

SALVADOR, A. M. C.– Efeito de alta pressão no processo de demolha de bacalhau. Aveiro: Universidade de Aveiro, Departamento de Química, 2009. Tese de mestrado.

SANKAT, C. K.; MUJAFAR, S. - MODELLING THE DRYING BEHAVIOUR OF SALTED CATFISH FILLETS. Budapest, Hungary. 15th International Drying Symposium (IDS 2006).

SANTANA, A. J. R. - Desenvolvimento de um Modelo de Marketing Industrial aplicado na Indústria Alimentar: o caso do Pirarucu da Amazônia. Dissertação de mestrado em Engenharia Industrial (área de especialização em Gestão de Projectos e Inovação), 2009. [Consult. 29 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL: <http://hdl.handle.net/1822/10807http://DOI:10.1111/j.1745-4549.2005.00017.x>>.

SANTO, I. A. C. P. E. - Modelação e Estimação de Parâmetros, Componente de Síntese a apresentar nas Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica, 2001. [Consult. 29 Abr. 2011]. Universidade do Minho. Disponível na internet:<URL:<http://www.norg.uminho.pt/iapinho/public/sintese.pdf>>

SENADEERA, W., BHANDARI, B. R., YOUNG, G.; WIJESINGHE, B. – MODELING DIMENSIONAL SHRINKAGE OF SHAPED FOODS IN FLUIDIZED BED DRYING. Journal of Food Processing and Preservation. Vol. 29, n.º 2 (2005), p. 109-119 . [Consult. 29 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://DOI:10.1111/j.1745-4549.2005.00017.x>>.

SERENO, Alberto M.; MEDEIROS, Gonçalo L. –A simplified model for the prediction of drying rates for foods. Journal of Food Engineering. Vol. 12, n.º 1 (1990), p. 1-11. [Consult. 24 Mês. 2011]. Disponível na internet:<URL:[http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774\(90\)90015-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0260-8774(90)90015-Z)>.

SHERWOOD, T.K. – Titulo The Drying of Solids - I. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 1, n.º 1 (1929a), p. 12-16 . [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://DOI:10.1021/ie50229a004>>.

SHERWOOD, T.K – Titulo The Drying of solids - II. Industrial and Engineering Chemistry. Vol. 21, n.º 10 (1929b), p. 976-980. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://DOI:10.1021/ie50238a021>>.

SHI, Qi-Long; XUE, Chang-Hu; Zhao, Ya; LI, Zhao-Jie; WANG, Xiang-You – Drying characteristics of horse mackerel (*Trachurus japonicus*) dried in a heat pump dehumidifier. Journal of Food Engineering. Vol. 84, n.º (2008), p. 12-20 . [Consult. 28 Out. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2007.04.012>>.

SIAU, John F. - Transport processes in wood. Berlin: Springer, 1984. 245 p.: il. ISBN 3-540-12574-4.

SILVA, M. A. – A general model for moving boundary problems – application to drying of porous media. Drying Technology. Vol. 18, n.º 3 (2000), p. 601-624 . [Consult. 28 Set. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://DOI:10.1080/07373930008917728>>.

THOMPSON, T.L; PEART, R.M.; FOSTER, G.H. – Mathematical simulation of corn drying – A new model. Transactions of the ASAE. Vol. 11, n.º 4 (1968), p. 582-586 . [Consult. 18 Out. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://afrsweb.usda.gov/SP2UserFiles/Place/54300520/34MathematicalSimulationofCornDrying.pdf>>.

TRUJILLO, Francisco Javier; WIANGKAEW, Chaiyan –Drying modeling and water diffusivity in beef meat. Journal of Food Engineering. Vol. 78, n.º 1 (2007), p. 74-95 . [Consult.03 Ago. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.09.010>>.

VIJAYARAJ, B.; SARAVANAN, R.; RENGANARAYANAN, S. – Studies on thin layer drying of bagasse. International Journal of Energy Research. Vol. 31, n.º 4 (2007), p. 422-437 . [Consult. 4 Fev. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://DOI:10.1002/er.1237>>.

WANG, C. Y [et al.] – A single layer drying equation for rough rice. Transactions of ASAE. n.º 78-3001 (1978). [Consult. 4 Fev. 2011]. Disponível na internet: <URL:<http://pt.scribd.com/doc/25366431/Food-Processing-Handbook>>.

WANG, N.; BRENNAN, J. G. – A mathematical model of simultaneous heat and moisture transfer during drying of potato. Journal of Food Engineering. Vol. 24, n.º 1 (1995), p. 47-60. [Consult. 4 Fev. 2011]. Disponível na internet:<URL:[http://DOI:10.1016/0260-8774\(94\)P1607-Y](http://DOI:10.1016/0260-8774(94)P1607-Y)>.

WHITAKER T.; BARRE, H. J.; HAMDY, M. Y. – Theoretical and experimental studies of diffusion in spherical bodies with a variable diffusion coefficients. Transactions of ASAE 11. Vol. 12, n.º 5 (1969), p. 668–672. [Consult. 26 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:[http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=38924&t=2&redir=aid=38924&redir=\[volume=12&issue=5&conf=t&orgconf=t1969\]&redirType=toc_journals.asp&redirType=toc_journals.asp](http://elibrary.asabe.org/abstract.asp?aid=38924&t=2&redir=aid=38924&redir=[volume=12&issue=5&conf=t&orgconf=t1969]&redirType=toc_journals.asp&redirType=toc_journals.asp)>.

YAGCIOGLU A, DEGIRMENCIOGLU A, CAGATAY F.– Drying characteristic of laurel leaves under different conditions. Proceedings of the 7th International Congress on Agricultural Mechanization and Energy in Agriculture. (1999), p. 565–569 [Consult. 26 Abr. 2011]. Disponível na internet:<URL:<http://www.academicjournals.org/ajps>>. ISSN 1996-0824.

YALDIZ, O.; ERTEKIN C. –Thin layer solar drying of some vegetables. Drying Technology. Vol. 19, n.º 3-4 (2001), p. 583–596. [Consult. 28 Out. 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://DOI:10.1081/DRT-100103936>>.

ZOGZAS N. P.; MAROULIS Z. B.; MARINOS-KOURIS D. –Moisture diffusivity. Methods of determination: a review. Drying Technology. Vol. 12, n.º 3 (1994), p. 483-515. [Consult. 28 Out 2010]. Disponível na internet:<URL:<http://dx.doi.org/10.1081/JFP-120030038>>.

Anexos

Anexo A – Procedimento e Desenvolvimento Matemático

A.1 – Dedução da equação de difusão de massa pelo método analítico

Para estudar a cinética da secagem convectiva a ar faz-se uso da teoria da Difusão, que tem por base a equação da difusão, também conhecida por “segunda Lei de Fick”.

Segundo esta teoria, o fluxo de massa em cada instante é proporcional ao gradiente de concentração (razão entre teor de humidade e volume) no interior do produto.

Neste sentido, consideram-se que:

- $C(t)$ representa a concentração de humidade no instante t ;
- $X(t)$ representa o teor de humidade no instante t ;
- $y(t)$ representa a coordenada espacial associada à direção de transferência de massa no instante t ;
- D_{ef} representa o coeficiente de difusividade efetiva no instante t ;
- l representa o comprimento característico do produto ou a sua espessura.

Assim, num sistema de coordenadas cartesianas tridimensionais, a segunda Lei de Fick escreve-se na forma da Equação (A. 1):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \right] \quad (\text{A. 1})$$

Neste âmbito, o desenvolvimento das equações do modelo, considerando que o sólido apresenta uma das geometrias básicas (plana, cilíndrica ou esférica) e que o fluxo de massa no interior do sólido é unidirecional, permite simplificar a Equação (A. 1) na Equação (A. 2):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial C}{\partial y} \right) \quad (\text{A. 2})$$

Note-se que o coeficiente de difusividade efetiva (D_{ef}) pode ser considerado constante ou variável. Considerando o D_{ef} variável e por aplicação da segunda Lei de Fick, em estado transiente, pode escrever-se a Equação (A. 2) em função do teor de humidade, assim:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(D_{ef} \frac{\partial X}{\partial y} \right) \quad (\text{A. 3})$$

Suponha-se agora que o coeficiente de difusividade não está dependente da composição, portanto da posição, ou seja, que esse coeficiente é constante. Nesta situação, a equação anterior (A. 3) pode ser escrita na forma da Equação (A. 4):

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A. 4})$$

De forma a simplificar a resolução da equação e sem perda de generalidade, consideram-se ainda os seguintes pressupostos:

1. o produto considerado é geometricamente equivalente a uma placa plana infinita de espessura l ;
2. a amostra é aquecida por convecção a partir do ar a uma temperatura (T_s) que se escoia sobre a placa plana a uma determinada velocidade (v) constante;
3. durante o processo de secagem não há geração de massa no interior do produto;
4. a transferência do teor de humidade interna durante a secagem é predominantemente unidimensional e somente ocorre difusão na direção y ;
5. as resistências externas às transferências de massa e a redução do volume do produto são desprezados;
6. a difusividade efetiva, D_{ef} , é constante, logo a resistência à migração da humidade é distribuída uniformemente através do produto e assim o coeficiente de difusividade D_{ef} , é independente do teor de humidade local;
7. o sólido é homogéneo e isotrópico;

8. no início do processo, a distribuição de humidade no interior do sólido é uniforme;
9. as propriedades termofísicas são constantes durante todo o processo;
10. o sólido é constituído por matéria seca e água na fase líquida;
11. a concentração é constante à superfície;
12. o fenómeno de secagem ocorre por difusão de água no interior do sólido e por evaporação de água na superfície do mesmo.

Considerando, a condição 8 pode escrever-se a condição inicial para o teor de humidade no interior do sólido pela Equação (A. 5):

$$X(y; t)|_{t=0} = X(y; 0) = X_0, \quad 0 < y < l \wedge t = 0 \quad (\text{A. 5})$$

Tendo em conta também a condição 11 pode escrever-se a condição fronteira na superfície do material, já que se considera que o teor de humidade é constante à superfície do sólido, obtendo-se assim a Equação (A. 6):

$$X(y; t)|_{y=l} = X(l; t) = X_e, \quad y = l \wedge t > 0 \quad (\text{A. 6})$$

Por outro lado considera-se ainda que:

$$\left. \frac{\partial X(y; t)}{\partial y} \right|_{y=0} = \frac{\partial X(0; t)}{\partial y} = 0, \quad y = 0 \wedge t > 0 \quad (\text{A. 7})$$

Esta Equação (A. 7) expressa a condição de que a difusividade através do plano central da placa é onde o teor de humidade é máximo (condição de teor de humidade máximo no centro).

Obtém-se assim a seguinte Equação (A. 8) com derivadas parciais, de 2ª ordem, com as respetivas condições inicial, de fronteira e de teor de humidade máximo no centro:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial X}{\partial t} = D_{ef} \left(\frac{\partial^2 X}{\partial y^2} \right) \\ X(y; 0) = X_0 \\ X(l; t) = X_e \\ \frac{\partial X(0; t)}{\partial y} = 0 \end{array} \right. \quad (\text{A. 8})$$

As expressões anteriores (A. 8) fornecem o modelo para a análise da transferência de massa.

Assim, pode obter-se analiticamente a solução teórica da equação diferencial. Esta é obtida resolvendo o problema em condição estacionária, em que θ é o teor de água do produto, e em condição transitória onde ψ representa o teor de água, (ÖZISIK, 1993).

Para tal, procura-se então encontrar um $X(y; t)$ que verifica a condição:

$$X(y; t) = \underbrace{\theta(y)}_{\text{Termo Estacionário}} + \underbrace{\psi(y; t)}_{\text{Termo Transitório}} \quad (\text{A. 9})$$

Tendo-se assim:

$$\frac{\partial X}{\partial t}(y; t) = D_{ef} \frac{\partial^2 X}{\partial y^2}(y; t) \quad (\text{A. 10})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{D_{ef}} \frac{\partial X}{\partial t}(y; t) = \frac{\partial^2 X}{\partial y^2}(y; t) \quad (\text{A. 11})$$

Neste desenvolvimento, tendo em conta a equação anterior (A. 9) pode deduzir-se que:

$$\frac{1}{D_{ef}} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\theta(y) + \psi(y; t)] \right\} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} [\theta(y) + \psi(y; t)] \text{ com } 0 < y < l \wedge t = 0 \quad (\text{A. 12})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{D_{ef}} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} [\theta(y) + \psi(y; t)] \right\} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} [\theta(y) + \psi(y; t)] \text{ com } 0 < y < l \wedge t = 0 \quad (\text{A. 13})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{D_{ef}} \left[\frac{\partial}{\partial t} \theta(y) + \frac{\partial}{\partial t} \psi(y; t) \right] = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \theta(y) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi(y; t) \quad (\text{A. 14})$$

Onde:

$$\frac{\partial}{\partial y} \theta(y) = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \theta(y) = 0 \quad (\text{A. 15})$$

Já que θ é um termo sob condições estacionárias ou seja uma constante, temos assim que:

$$\frac{1}{D_{ef}} \left[\frac{\partial}{\partial t} \psi(y; t) \right] = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi(y; t) \quad (\text{A. 16})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi(y; t) = \frac{1}{D_{ef}} \left[\frac{\partial}{\partial t} \psi(y; t) \right] \quad (\text{A. 17})$$

Pela linearidade das EDP's, temos o problema separado em regime estacionário e regime transiente retratados na Equação (A. 18):

$$\frac{\partial}{\partial y} \theta(y) = \frac{\partial^2}{\partial y^2} \theta(y) = 0 \wedge \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi(y; t) = \frac{1}{D_{ef}} \left[\frac{\partial}{\partial t} \psi(y; t) \right] \quad (\text{A. 18})$$

Considera-se novamente (A. 9) e derivando ambos os membros, em ordem a y e aplicando a condição inicial (A. 5), obtém-se Equação (A. 19):

$$\frac{\partial X(y; t)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \theta(y) + \frac{\partial}{\partial y} \psi(y; t) \quad (\text{A. 19})$$

E ainda, aplicando a condição de fronteira (A. 7), obtém-se as Equações (A. 20), (A. 21) e (A. 22):

$$\frac{\partial X(0; t)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \theta(0) + \frac{\partial}{\partial y} \psi(0; t) \quad (\text{A. 20})$$

$$\Leftrightarrow 0 = \frac{\partial}{\partial y} \theta(0) + \frac{\partial}{\partial y} \psi(0; t) \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial}{\partial y} \theta(0) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial y} \psi(0; t) = 0 \end{cases} \quad (\text{A. 21})$$

$$\frac{\partial X(0; t)}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \psi(0; t) \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial}{\partial y} \theta(0) = 0 \\ \frac{\partial}{\partial y} \psi(0; t) = 0 \end{cases} \quad (\text{A. 22})$$

Aplicando à Equação (A. 9) condição fronteira de teor de humidade constante na superfície (A. 16) obtém-se Equação (A. 23) e (A. 24):

$$X(l; t) = \theta(l) + \psi(l; t) \quad (\text{A. 23})$$

$$\Leftrightarrow X_e = \theta(l) + \psi(l; t) \Rightarrow \begin{cases} \theta(l) = X_e \\ \psi(l; t) = 0 \end{cases} \quad (\text{A. 24})$$

Aplicando a condição inicial (A. 5) em (A. 9) temos que:

$$X(y; 0) = \theta(y) + \psi(y; 0) \quad (\text{A. 25})$$

$$\Leftrightarrow X_0 = \theta(y) + \psi(y; 0) \quad (\text{A. 26})$$

$$\Leftrightarrow \psi(y; 0) = X_0 - \theta(y) \quad (\text{A. 27})$$

Considerando (A. 24) e (A. 15), obtém-se a Equação (A. 28) e (A. 29):

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} \theta(y) = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial y} \theta(y) = \int 0 \, dy \Leftrightarrow \frac{\partial}{\partial y} \theta(y) = C_1 \Leftrightarrow \theta(y) = \int C_1 \, dy \quad (\text{A. 28})$$

$$\Leftrightarrow \theta(y) = C_1 y + C_2 \wedge C_1; C_2 \in \mathbb{R} \quad (\text{A. 29})$$

A determinação da constante C_1 realiza-se aplicando a condição de fronteira da Equação (A. 22) resultando assim a Equação (A. 30):

$$\frac{\partial}{\partial y} \theta(0) = C_1 \Rightarrow C_1 = 0 \quad (\text{A. 30})$$

e ainda:

$$\theta(y) = C_1 y + C_2 \quad (\text{A. 31})$$

$$\theta(y) = C_2 \quad (\text{A. 32})$$

Usando a condição fronteira (A. 24) obtém-se a Expressão (A. 33):

$$\theta(y) = C_2 \Rightarrow X_e = C_2 \quad (\text{A. 33})$$

Logo, pela Expressão (A. 33) tem-se a Equação (A. 34):

$$\theta(y) = X_e \quad (\text{A. 34})$$

Resolvendo o problema em regime estacionário que se apurou na Equação (A. 17) pode-se simplificar ainda conforme exposto na Equação (A. 35) tendo em conta (A. 36) e (A. 37):

$$\psi(y; t)|_{t=0} = \psi(y; 0) = X_0(y) - \theta(y) \Leftrightarrow \psi(y; 0) = X_0(y) - X_e \quad (\text{A. 35})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \psi(y; 0) = 0 \quad (\text{A. 36})$$

$$\psi(l; t) = 0 \quad (\text{A. 37})$$

Utilizando o método da separação das variáveis e considerando que T representa a temperatura, temos a Equação (A. 38):

$$\psi(y; t) = X(y)T(t) \quad (\text{A. 38})$$

Substituindo (A. 38) em (A. 17) obtém-se (A. 39) e (A. 40):

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} [X(y)T(t)] = \frac{1}{D_{ef}} \frac{\partial}{\partial t} [X(y)T(t)] \quad (\text{A. 39})$$

$$\Leftrightarrow T(t) \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(y) = \frac{1}{D_{eff}} X(y) \frac{\partial}{\partial t} T(t) \quad (\text{A. 40})$$

Dividindo (A. 40) por $X(y)T(t)$ obtém-se (A. 41) e (A. 42):

$$\frac{T(t)}{X(y)T(t)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(y) = \frac{1}{D_{ef}} \frac{X(y)}{X(y)T(t)} \frac{\partial}{\partial t} T(t) \quad (\text{A. 41})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{X(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(y) = \frac{1}{D_{ef}} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial}{\partial t} T(t) \quad (\text{A. 42})$$

A igualdade (A. 42) aplica-se genericamente se ambos os termos forem iguais a um mesmo valor constante $-\lambda^2$:

$$\frac{1}{X(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(y) = \frac{1}{D_{ef}} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial}{\partial t} T(t) = -\lambda^2 \quad (\text{A. 43})$$

Assim considerou-se que:

$$\frac{1}{D_{ef}} \frac{1}{T(t)} \frac{\partial}{\partial t} T(t) = -\lambda^2 \quad (\text{A. 44})$$

A resolução de (A. 44) é equivalente à resolução das equações diferenciais que se seguem.

Para a equação diferencial de primeira ordem temos:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(t) = -D_{ef} T(t) \lambda^2 \quad (\text{A. 45})$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{T(t)} \partial T(t) = -D_{ef} \lambda^2 \quad (\text{A. 46})$$

$$\int \frac{1}{T(t)} \partial T = \int -D_{ef} \lambda^2 \partial t \quad (\text{A. 47})$$

$$\Leftrightarrow \ln|T(t)| = -D_{ef} \lambda^2 t + C \quad (\text{A. 48})$$

$$\Leftrightarrow T(t) = e^{(-D_{ef} \lambda^2 t + C)} \quad (\text{A. 49})$$

A solução para a Equação (A. 49), assumindo que $D_{ef} > 0 \wedge \lambda^2 < 0$, é da seguinte forma:

$$T(t) = C_1 e^{-D_{ef} \lambda^2 t} \quad (\text{A. 50})$$

Para uma equação diferencial de segunda ordem, temos que:

$$\frac{1}{X(y)} \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(y) = -\lambda^2 \quad (\text{A. 51})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(y) = -\lambda^2 X(y) \quad (\text{A. 52})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\partial^2}{\partial y^2} X(y) + \lambda^2 X(y) = 0 \quad (\text{A. 53})$$

$$\Leftrightarrow X''(y) + \lambda^2 X(y) = 0 \quad (\text{A. 54})$$

A equação auxiliar desta equação diferencial é:

$$m^2 + \lambda^2 = 0 \Rightarrow m = \pm \lambda i \quad (\text{A. 55})$$

Por conseguinte a solução da equação (A. 54) de segunda ordem é dada por:

$$X(y) = C_2 \cos(\lambda y) + C_3 \sin(\lambda y) \quad (\text{A. 56})$$

Substituindo a solução da Equação (A. 56) na Expressão (A. 38) tem-se a Equação (A. 57):

$$\begin{cases} X(y) = C_2 \cos(\lambda y) + C_3 \sin(\lambda y) \\ \psi(y; t) = X(y)T(t) \end{cases} \Rightarrow \psi_\lambda(y; t) = [C_2 \cos(\lambda y) + C_3 \sin(\lambda y)]T(t) \quad (\text{A. 57})$$

Considerando as Equações (A. 55) e (A. 57) temos que as constantes ($C_1; C_2; C_3$) são encontradas por meio da aplicação das condições de fronteira e iniciais, que abaixo se determinam nas Equações (A. 63) e (A. 66).

Determinação das constantes:

$$\frac{\partial}{\partial y} \psi(y; t) = 0 \quad (\text{A. 58})$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \psi(0; t) = [-C_2 \lambda \sin(\lambda y) + C_3 \lambda \cos(\lambda y)]C_1 e^{-D_{ef}\lambda^2 t} \quad (\text{A. 59})$$

$$\Leftrightarrow 0 = \left[-C_2 \lambda \underbrace{\sin(\lambda 0)}_{\sin(0)=0} + C_3 \lambda \underbrace{\cos(\lambda 0)}_{\cos(0)=1} \right] C_1 e^{-D_{ef}\lambda^2 t} \quad (\text{A. 60})$$

$$\Leftrightarrow 0 = C_3 \lambda C_1 e^{-D_{ef}\lambda^2 t} \quad (\text{A. 61})$$

Esta condição é satisfeita se e só se $C_3 = 0$, neste caso:

$$C_3 \lambda C_1 e^{-D_{ef}\lambda^2 t} = 0 \quad (\text{A. 62})$$

$$\Rightarrow C_3 = 0 \vee \lambda = 0 \vee C_1 = 0 \vee \underbrace{e^{-D_{ef}\lambda^2 t} = 0}_{\text{Condição Impossível}} \quad (\text{A. 63})$$

$$\psi_\lambda(y; t) = C_2 \cos(\lambda y) C_1 e^{-D_{ef}\lambda^2 t} \quad (\text{A. 64})$$

Substituindo a Equação (A. 37) em (A. 63), obtém-se a Expressão (A. 64):

$$0 = C_2 \cos(\lambda y) C_1 e^{-D_{ef} \lambda^2 t} \quad (\text{A. 65})$$

$$\Rightarrow C_2 = 0 \vee \lambda = 0 \vee C_1 = 0 \quad (\text{A. 66})$$

Esta condição da Expressão (A. 66) é satisfeita quando $C_2 = 0$. Para $C_3 = 0$ obtém-se $X = 0$ ou $T = 0$ não sendo esta última permitido. Esta situação eliminaria a dependência da distribuição da humidade em y , gerando uma solução inaceitável. A única forma de satisfazer esta condição é impor que λ assumia valores discretos para os quais $\cos(\lambda l) = 0$.

Esta condição é satisfeita se e só se $C_2 = 0$, neste caso temos:

$$\cos(\lambda l) = 0 \quad (\text{A. 67})$$

$$\Leftrightarrow \cos(\lambda l) = \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad (\text{A. 68})$$

$$\Leftrightarrow \lambda l = \frac{\pi}{2} + K\pi, \quad \in \mathbb{Z} \quad (\text{A. 69})$$

$$\Leftrightarrow \lambda = \frac{\pi + 2k\pi}{2l}, \quad \in \mathbb{Z} \quad (\text{A. 70})$$

$$\Leftrightarrow \lambda = \frac{\pi(2k + 1)}{2l}, \quad \in \mathbb{Z} \quad (\text{A. 71})$$

$$\Leftrightarrow \lambda^2 = \frac{\pi^2(2k + 1)^2}{4l^2}, \quad \in \mathbb{Z} \quad (\text{A. 72})$$

Assim:

$$\lambda = \frac{\pi(2n + 1)}{2l} \text{ sendo } n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A. 73})$$

Logo a solução pode ser expressa da seguinte forma:

$$\psi_n(y; t) = A_n \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] e^{\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2} \right]} \quad (\text{A. 74})$$

Contudo, como o problema é linear, uma solução mais geral pode ser obtida por sobreposição, com a seguinte forma:

$$\psi_n(y; t) = \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ A_n \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] e^{\left[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2} \right]} \right\} \quad (\text{A. 75})$$

Como:

$$\psi(y; 0) = X_0 - X_e \quad (\text{A. 76})$$

$$\psi_n(y; 0) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \quad (\text{A. 77})$$

Tem-se que:

$$X_0 - X_e = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \quad (\text{A. 78})$$

A constante A_n é determinada a partir da Equação (A. 78) aplicando a propriedade de ortogonalidade, característica das séries de Fourier, como de seguinte se pode observar.

Multiplicando ambos os lados da Equação (A. 78) por $\cos(\lambda_m y)$, onde:

$$\lambda_m = \frac{(2m+1)}{2l} \pi \quad (\text{A. 79})$$

obtem-se,

$$(X_0 - X_e) \cos(\lambda_m y) = \cos(\lambda_m y) \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \quad (\text{A. 80})$$

Por outro lado, integrando ambos os membros da Equação (A. 80) em relação a y , no intervalo $[0; l]$, obtém-se:

$$\int_0^l \{(X_0 - X_e) \cos(\lambda_m y)\} \partial y \partial y = \int_0^l \left\{ \cos(\lambda_m y) \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \right\} \quad (\text{A. 81})$$

$$\begin{aligned} &\Leftrightarrow \int_0^l \left\{ (X_0 - X_e) \cos \left[\frac{(2m+1)}{2l} \pi y \right] \right\} \partial y = \\ &\int_0^l \left\{ \cos \left[\frac{(2m+1)}{2l} \pi y \right] \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \right\} \partial y \end{aligned} \quad (\text{A. 82})$$

E como:

$$\begin{cases} \int_0^l \left\{ \cos \left[\frac{(2m+1)}{2l} \pi y \right] \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \right\} \partial y = 0 & \text{se } n \neq m \\ \int_0^l \left\{ \cos \left[\frac{(2m+1)}{2l} \pi y \right] \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \right\} \partial y \neq 0 & \text{se } n = m \end{cases} \quad (\text{A. 83})$$

Tem-se:

$$(X_0 - X_e) \int_0^l \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = A_n \int_0^l \cos^2 \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y \quad (\text{A. 84})$$

Para se calcular $\int_0^l \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y$ tem-se:

$$\int_0^l \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{2l}{(2n+1)\pi} \left[\sin \left(\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right) \right]_0^l \quad (\text{A. 85})$$

$$\Leftrightarrow \int_0^l \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{2l}{(2n+1)\pi} \left[\sin \left(\frac{(2n+1)}{2l} \pi l \right) - \sin(0) \right] \quad (\text{A. 86})$$

$$\Leftrightarrow \int_0^l \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{2l}{(2n+1)\pi} \underbrace{\sin \left[\frac{\pi}{2} (2n+1) \right]}_{=(-1)^n} \quad (\text{A. 87})$$

Sabendo-se também que o $\sin \left[\frac{\pi}{2} (2n + 1) \right] = (-1)^n$, pois:

$$\begin{aligned} n = 0 &\Rightarrow \sin \left(\frac{\pi}{2} \right) = 1 \\ n = 1 &\Rightarrow \sin \left(\frac{3}{2} \pi \right) = -1 \\ n = 2 &\Rightarrow \sin \left(\frac{5}{2} \pi \right) = 1 \\ &\vdots \end{aligned} \tag{A. 88}$$

logo,

$$\int_0^l \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{2l}{(2n+1)\pi} (-1)^n \tag{A. 89}$$

Calcule-se agora $\int_0^l \cos^2 \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y$.

Sabendo-se que:

$$\cos^2(y) = \frac{1 + \cos(2y)}{2} \tag{A. 90}$$

logo,

$$\int_0^l \cos^2 \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{1}{2} \int_0^l \left\{ 1 + \cos \left[\frac{2(2n+1)}{2l} \pi y \right] \right\} \partial y \tag{A. 91}$$

$$\Leftrightarrow \int_0^l \cos^2 \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{1}{2} \left\{ \int_0^l 1 \partial y + \int_0^l \cos \left[\frac{2(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y \right\} \tag{A. 92}$$

$$\Leftrightarrow \int_0^l \cos^2 \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{1}{2} \left\{ l + \left[\frac{2l}{2(2n+1)\pi} \left[\sin \left(\frac{2(2n+1)}{2l} \pi y \right) \right]_0^l \right] \right\} \tag{A. 93}$$

$$\Leftrightarrow \int_0^l \cos^2 \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{1}{2} \left\{ l + \left[\frac{l}{(2n+1)\pi} \left(\sin((2n+1)\pi) - \sin(0) \right) \right] \right\} \quad (\text{A. 94})$$

$$\Leftrightarrow \int_0^l \cos^2 \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{l}{2} \quad (\text{A. 95})$$

Substituindo a Equação (A. 89) e (A. 95) em (A. 84) obtém-se as Equações (A. 96) e (A. 97):

$$(X_0 - X_e) \frac{2l}{(2n+1)\pi} (-1)^n = A_n \frac{l}{2} \quad (\text{A. 96})$$

$$\Leftrightarrow A_n = \frac{4(X_0 - X_e)}{(2n+1)\pi} (-1)^n \quad (\text{A. 97})$$

Considerando-se ainda a Equação (A. 75) tem-se que:

$$\psi_n(y; t) = 4 \sum_{n=0}^{\infty} (X_0 - X_e) (-1)^n \frac{1}{(2n+1)\pi} \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \quad (\text{A. 98})$$

E uma vez que por (A. 9) e (A. 34) pode se aferir que:

$$X(y; t) = X_e + 4 \sum_{n=0}^{\infty} (X_0 - X_e) (-1)^n \frac{1}{(2n+1)\pi} \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \quad (\text{A. 99})$$

E como:

$$2\lambda_n l = (2n+1)\pi \quad (\text{A. 100})$$

Tem-se por conseguinte:

$$X - X_e = 4(X_0 - X_e) \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2\lambda_n l} \right] \cos(\lambda_n y) e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \quad (\text{A. 101})$$

A partir da Equação (A. 101) desenvolve-se para:

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = 4 \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2\lambda_n l} \right] \cos(\lambda_n y) e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \quad (\text{A. 102})$$

No entanto para os estudos de secagem, a determinação do teor de humidade ao longo do eixo y é algo complexo; pelo que se trabalha com o valor médio de teor de humidade, definindo-se assim a média volumétrica de $\bar{X}(y)$ como:

$$\bar{X}(y) = \frac{\int_0^l X(y; t) \partial y}{\int_0^l l \partial y} \quad (\text{A. 103})$$

$$\Leftrightarrow \bar{X}(y) = \frac{1}{l} \int_0^l X(y; t) \partial y \quad (\text{A. 104})$$

e aplicando a definição da Equação (A. 104) na Equação (A. 101) obtém-se a Expressão (A. 105) e (A. 106):

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{\int_0^l \left\{ 4 \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2\lambda_n l} \right] \cos(\lambda_n y) e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \right\} \partial y}{l} \quad (\text{A. 105})$$

$$\Leftrightarrow \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{4 \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2\lambda_n l} \right] e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \int_0^l \cos(\lambda_n y) \partial y}{l} \quad (\text{A. 106})$$

Dado que:

$$\lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2l} \quad (\text{A. 107})$$

Avançando-se pois para:

$$\int_0^l \cos(\lambda_n y) \partial y = \int_0^l \cos \left[\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right] \partial y = \frac{2l}{(2n+1)\pi} \left[\sin \left(\frac{(2n+1)}{2l} \pi y \right) \right]_0^l \quad (\text{A. 108})$$

$$\Leftrightarrow \int_0^l \cos(\lambda_n y) \partial y = \frac{2l}{(2n+1)\pi} (-1)^n \quad (\text{A. 109})$$

Substituindo (A. 109) em (A. 105) obtém-se a Expressão (A. 110) e (A. 111):

$$\frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{4 \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{(-1)^n}{2\lambda_n l} \right] \left[\frac{2l}{(2n+1)\pi} (-1)^n \right] e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} }{l} \quad (\text{A. 110})$$

$$\Leftrightarrow \frac{X - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8l \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{2n}}{(2n+1)^2 \pi^2} e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} }{l} \quad (\text{A. 111})$$

Neste âmbito, a distribuição transitória do teor médio de humidade para o caso de secagem em sistemas de coordenadas cartesianas, com direção unidirecional numa placa plana infinita de espessura l , é dada pelas Expressões (A. 112) e (A. 113):

$$X^* = \frac{\bar{X} - X_e}{X_0 - X_e} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \quad (\text{A. 112})$$

$$\Leftrightarrow \bar{X} = X_e + (X_0 - X_e) \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{[-(2n+1)^2 \pi^2 D_{ef} \frac{t}{4l^2}]} \quad (\text{A. 113})$$